点金训练

教师用书

化学

《点金训练》编写组　编

选择性必修1
化学反应原理

配人教版

四川教育出版社

CONTENTS

目录

第一章　化学反应的热效应

○单元概览 …… 1
○探究构建　第一节　反应热 …… 3
第1课时　反应热　焓变 …… 3
第2课时　热化学方程式　燃烧热 …… 8
第二节　反应热的计算 …… 14
○迁移应用 …… 21
○重构拓展 …… 24
单元测试卷(一) …… 25

第二章　化学反应速率与化学平衡

○单元概览 …… 32
○探究构建　第一节　化学反应速率 …… 34
第1课时　化学反应速率 …… 34
第2课时　影响化学反应速率的因素 …… 39
第3课时　活化能 …… 45
培优突破1　化学反应历程与能量变化图像分析 …… 49
第二节　化学平衡 …… 50
第1课时　化学平衡状态 …… 50
第2课时　化学平衡常数 …… 54
第3课时　浓度、压强对化学平衡的影响 …… 60
第4课时　温度、催化剂对化学平衡的影响　勒夏特列原理 …… 65
培优突破2　化学反应速率与化学平衡图像 …… 69
第三节　化学反应的方向 …… 71
第四节　化学反应的调控 …… 75
○迁移应用 …… 78
○重构拓展 …… 83
单元测试卷(二) …… 84

第三章　水溶液中的离子反应与平衡

○单元概览 …… 92
○探究构建　第一节　电离平衡 …… 94
第1课时　弱电解质的电离平衡 …… 94
第2课时　电离平衡常数 …… 98
第二节　水的电离和溶液的pH …… 102
第1课时　水的电离　溶液的酸碱性与pH …… 102
第2课时　溶液pH的计算 …… 108
第3课时　酸碱中和滴定 …… 113

第三节　盐类的水解…… 119
第 1 课时　盐类的水解　盐的水解常数(K_h) …… 119
第 2 课时　影响盐类水解的主要因素　盐类水解的应用…… 126
培优突破 3　水溶液中的离子平衡图像 …… 132
第四节　沉淀溶解平衡…… 135
第 1 课时　难溶电解质的沉淀溶解平衡…… 135
第 2 课时　沉淀溶解平衡的应用…… 141
○迁移应用…… 147
○重构拓展…… 152
单元测试卷(三)…… 153

第四章　化学反应与电能

○单元概览…… 161
○探究构建　第一节　原电池…… 163
第 1 课时　原电池的工作原理…… 163
第 2 课时　化学电源…… 168
第二节　电解池…… 174
第 1 课时　电解原理…… 174
第 2 课时　电解原理的应用…… 180
培优突破 4　离子交换膜在电化学中的应用 …… 185
第三节　金属的腐蚀与防护…… 188
○迁移应用…… 194
○重构拓展…… 199
单元测试卷(四)…… 200

第一章 化学反应的热效应

单元概览

学习导航

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

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

在本章的学习中，我们将会收获以下知识：

1.通过量热计可以测定化学反应的反应热，化学反应会产生反应热是因为化学反应前后体系的内能（符号为U）发生了变化。

2.可以用热化学方程式表示化学反应的反应热，由于反应的情况不同，反应热可以分为多种，其中与燃料品质相关的燃烧热在实际中应用较广。

3.根据盖斯定律，可以利用已知反应的反应热来计算未知反应的反应热。

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

学习目标

1.认识体系和环境，知道反应热的概念，掌握中和反应反应热的测定，了解内能、焓、焓变，能从微观角度认识反应热的实质。

2.理解热化学方程式的意义，能正确书写热化学方程式。

3.知道燃烧热的概念，能通过燃烧热的学习，认识能源在生产、生活中的重要意义。

4.掌握盖斯定律的内容，能用盖斯定律进行有关焓变的简单计算，了解盖斯定律对反应热计算的重要意义。

核心概念

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

学法指导

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

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

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

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

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

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

7.盖斯定律的应用还考查计算能力，提高计算能力也是解决本部分内容的关键点。

单元任务

甲醇燃料

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

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

请思考以下问题并与同学交流讨论。

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

2.化学反应一般都有反应热，如何表示甲醇燃烧的反应热？

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

①$CO(g)+2H_2(g)\xlongequal{}CH_3OH(g)\quad \Delta H_1=-99\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$CO_2(g)+3H_2(g)\xlongequal{}CH_3OH(g)+H_2O(g)\quad \Delta H_2=-58\ kJ\cdot mol^{-1}$

③$CO_2(g)+H_2(g)\xlongequal{}CO(g)+H_2O(g)\quad \Delta H_3$

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

★★★

探·究·构·建

第一节　反应热

第1课时　反应热　焓变

学习任务目标

1.认识化学能可以与热能相互转化，能量的转化遵循能量守恒定律。认识等压条件下化学反应的反应热等于反应的焓变。

2.知道内能是体系内物质的各种能量的总和，受温度、压强、物质的聚集状态的影响。

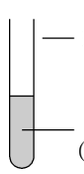
3.能辨识化学反应中的能量转化形式，能解释化学反应中能量变化的本质。

4.了解反应热测定的原理和方法，会分析产生误差的原因，不断完善和改进测定方法。

○ 问题式预习 ○

一、反应热及其测定

1.体系与环境(以盐酸与NaOH溶液的反应为例)



环境——与体系相互影响的其他部分，如试管、空气等

体系(系统)——试管中的盐酸、NaOH溶液及发生的反应等可看作一个反应体系

2.测定中和反应的反应热

(1)实验仪器：量热计。

(2)实验步骤

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

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

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

④重复上述步骤①至步骤③两次，记录每次的实验数据，取其平均值作为计算依据。

(3)实验数据处理

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

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

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

(4)在25 ℃和101 kPa下，强酸的稀溶液与强碱的稀溶液发生中和反应生成1 mol H_2O时，放出57.3 kJ的热量。

◇判一判

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)放热反应不需要加热就能反应，吸热反应不加热就不能反应。　(×)

(2)浓硫酸溶于水是放热反应。　(×)

(3)锌与稀硫酸反应导致体系温度升高，且向环境中释放热量。　(√)

二、反应热与焓变

1.内能、焓、焓变

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

(2)焓：与物质内能有关的物理量，符号：H。

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

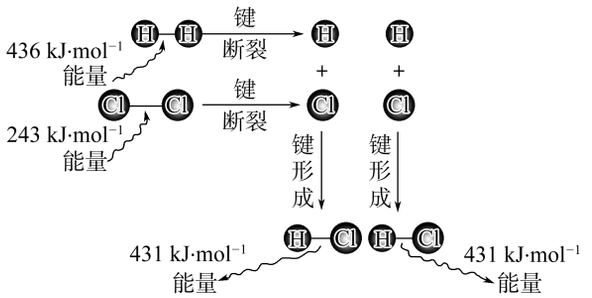
(4)反应热与焓变的关系

反应热 $\xrightarrow[\text{热效应}]{\text{等压条件}}$ 焓变 ——放热反应　$\Delta H<0$；吸热反应　$\Delta H>0$

焓变 = 生成物的总能量 − 反应物的总能量

2.从微观角度认识反应热的实质

(1)以$H_2(g)+Cl_2(g)=\!=\!=2HCl(g)$(25 ℃，101 kPa下)的能量变化为例，填写下表中的空白。



化学键	反应中能量变化	
	1 mol 化学键	总能量变化
H—H	吸收 436kJ	共吸收 679kJ
Cl—Cl	吸收 243kJ	
H—Cl	放出 431kJ	共放出 862kJ
结论	$H_2(g)+Cl_2(g)$═══$2HCl(g)$的反应热 $\Delta H=-183\ kJ\cdot mol^{-1}$	

(2)化学键断裂和形成时的能量变化是化学反应中能量变化的主要原因。

◇判一判

判断正误(正确的打“√”,错误的打“×”)。

(1)ΔH 的单位采用 $kJ\cdot mol^{-1}$ 时,表示 1 mol 反应的焓变。(√)

(2)NaOH 溶液与稀硫酸反应的 $\Delta H>0$。(×)

(3)一个化学反应,当反应物的总能量大于生成物的总能量时,反应放热,$\Delta H<0$。(√)

(4)化学反应中能量变化的多少与反应物的质量无关。(×)

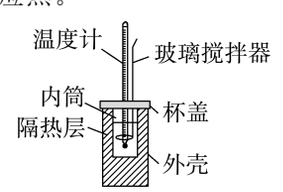
(5)吸热反应中,反应物化学键断裂吸收的总能量高于生成物化学键形成放出的总能量。(√)

○ 任务型课堂 ○

任务1 探究中和反应反应热的测定

探究活动

某学校化学兴趣小组的同学利用如图装置测定中和反应的反应热。



实验步骤如下:

①用量筒量取 50 mL 0.25 $mol\cdot L^{-1}$ 硫酸溶液倒入量热计的内筒中,盖上杯盖,插入温度计,用温度计测出硫酸溶液的温度。用水把温度计冲洗干净,擦干备用。

②用另一个量筒量取 50 mL 0.55 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 溶液,并用温度计测出其温度。用水把温度计冲洗干净,擦干备用。

③将 NaOH 溶液倒入量热计的内筒中,立即盖上杯盖,插入温度计,用玻璃搅拌器匀速搅拌,用温度计测出反应后混合液的最高温度。

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

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

活动 2 装置中的玻璃搅拌器能否用铜质材料代替?为什么?

提示:不能。原因是铜易导热,会造成实验过程中热量损失。

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

提示:偏大。$NH_3\cdot H_2O$ 电离吸热,使放出热量减少,中和反应反应热数值偏大。

【任务总结】

中和反应反应热测定实验产生误差的原因

(1)量取溶液的体积不准确。

(2)温度计读数有误(如未读取到混合溶液的最高温度,就记为终止温度)。

(3)实验过程中有液体溅出。

(4)混合酸、碱溶液时,操作缓慢。

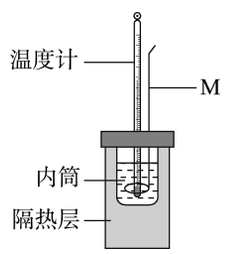
(5)隔热层隔热效果不好,实验过程中有热量损失。

(6)测过酸溶液的温度计未用水清洗干净便立即用其去测定碱溶液的温度。

(7)没有进行重复实验。

评价活动

1.如下图所示的简易量热计可用于测定中和反应的反应热,内筒盛有一定量的盐酸和氢氧化钠溶液。下列有关实验的描述正确的是(　　)



A.M 的材质不影响实验结果,如玻璃、塑料或铁丝

都可以

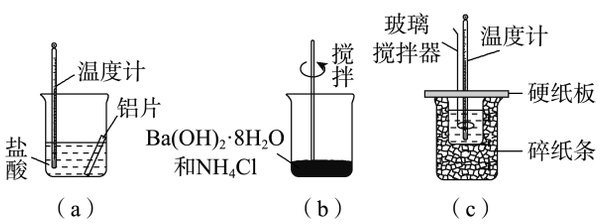
B.实验过程中，将量筒中的NaOH溶液缓慢倒入盛有盐酸的量热计内筒中

C.实验过程中需记录体系的最高温度

D.实验中如果用同体积同浓度的醋酸溶液代替盐酸，测得的反应热数值不变

C　**解析**：铁质搅拌器会使热量散失，同时与酸反应，导致实验结果不准确，A项错误；为防止热量的损失，实验过程中，应将量筒中的NaOH溶液迅速倒入盛有盐酸的量热计内筒中，B项错误；把酸、碱溶液混合后，用搅拌器匀速搅拌，并记录体系的最高温度，C项正确；用弱酸代替时，弱酸的电离会吸热，从而使放出热量偏少，D项错误。

2.某同学设计如图所示实验，探究反应中的能量变化，并测定化学反应的焓变。下列判断正确的是　　(　　)



A.实验(a)(b)(c)所涉及的反应都是放热反应

B.将实验(a)中的铝片更换为等质量的铝粉后测得温度偏高，释放出的热量有所增加

C.实验(c)中将玻璃搅拌器改为铁质搅拌棒对实验结果没有影响

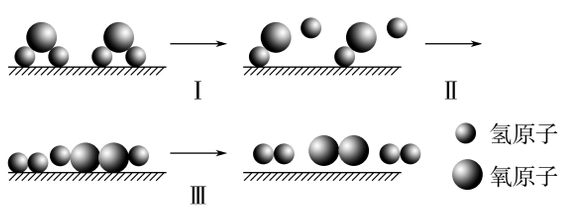
D.实验(c)中若用NaOH固体，则测定的数值偏高，计算所得 ΔH 偏小

D　**解析**：活泼金属与酸的反应为放热反应，氢氧化钡晶体与氯化铵固体的反应为吸热反应，中和反应为放热反应，A错误；等质量的铝片或铝粉与盐酸反应放出的热量相同，B错误；铁的导热性良好，换用铁质搅拌棒后会有热量损失，影响实验结果，C错误；氢氧化钠固体溶于水放热，会使测定的数值偏高，放热反应的焓变为负值，则计算所得 ΔH 偏小，D正确。

任务2 认识反应热产生的原因

探究活动

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



已知几种物质中化学键的键能：H_2O 中H—O 463 kJ·mol^{-1}，O_2 中O═O 498 kJ·mol^{-1}，H_2 中H—H 436 kJ·mol^{-1}，H_2O_2 中O—O 138 kJ·mol^{-1}，H_2O_2 中O—H 463 kJ·mol^{-1}。

活动1　根据图示写出此过程总反应的化学方程式。

提示：总反应为水分解生成氢气和氧气，实现了光能向化学能的转化，反应的方程式为 $2H_2O \xlongequal{光照} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$。

活动2　过程Ⅰ是吸热过程还是放热过程？

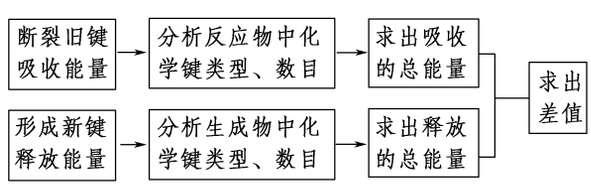
提示：过程Ⅰ为2 mol H_2O 分子变成2 mol氢原子和2 mol羟基(—OH)的过程，旧键断裂吸收能量，过程Ⅰ是吸热过程。

活动3　通过计算判断过程Ⅲ是放热过程还是吸热过程。

提示：过程Ⅲ为1 mol过氧化氢变成1 mol氧气和1 mol氢气，断开1 mol H_2O_2 中2 mol H—O和1 mol O—O，形成1 mol O_2 中O═O和1 mol H_2 中H—H，吸收的能量═463 kJ×2+138 kJ ═1 064 kJ，放出的能量═498 kJ+436 kJ ═934 kJ，吸收的能量大于放出的能量，该过程为吸热过程。

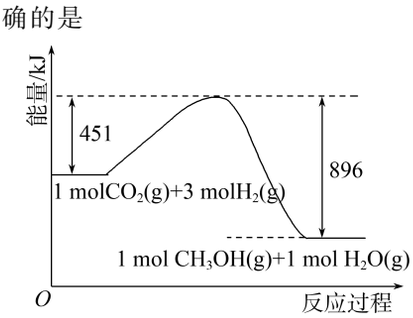
【任务总结】

利用键能计算焓变(ΔH)的方法



评价活动

1.我国科学家在催化加氢制甲醇研究方面取得进展，反应为 $CO_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$　ΔH。该反应的能量变化如图所示，下列说法正确的是　　(　　)



A.该反应为吸热反应，$\Delta H>0$

B.加入催化剂，ΔH 减小

C.该反应中有极性键和非极性键的断裂

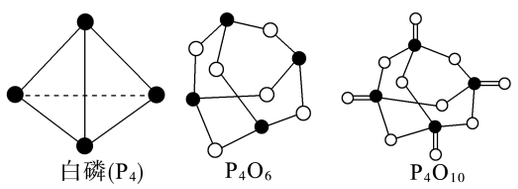
D.在密闭容器中加入1 mol CO_2 和3 mol H_2，充分反应后放出445 kJ的热量

C　**解析**：从能量变化图可知，反应物总能量高于生成物总能量，该反应为放热反应，$\Delta H<0$，A错误；

催化剂只能改变反应的活化能，不能改变反应的焓变 ΔH，B 错误；反应中 CO_2、CH_3OH、H_2O 含极性键，H_2 含非极性键，故反应中有极性键和非极性键的断裂，C 正确；由图可知，1 mol CO_2(g)和 3 mol H_2(g)完全反应生成 1 mol CH_3OH(g)和 1 mol H_2O(g)时，放出的热量为 896 kJ − 451 kJ = 445 kJ，但该反应是可逆反应，在密闭容器中加入 1 mol CO_2 和 3 mol H_2，反应不能完全进行，所以充分反应后放出的热量小于 445 kJ，D 错误。

2. 下表是一些化学键的键能，白磷(P_4)、P_4O_6、P_4O_{10} 的结构如图所示。

化学键	P—P	P—O	O═O	P═O
键能/(kJ · mol^{-1})	198	360	498	x



(1)1 mol 白磷固体(P_4)与 3 mol O_2 完全反应生成 1 mol 固态 P_4O_6，反应热 ΔH = _____ kJ · mol^{-1}。

(2)已知 1 mol 白磷固体与 5 mol O_2 完全反应生成 1 mol 固态 P_4O_{10} 的反应热 ΔH = −2 982 kJ · mol^{-1}，则上表中 x = _____。

解析：(1)1 mol 白磷(P_4)与 3 mol O_2 完全反应生成固态 P_4O_6[P_4(s)+3O_2(g)═══P_4O_6(s)]的 ΔH = (198×6 + 498×3) kJ · mol^{-1} − (360×12) kJ · mol^{-1} = −1 638 kJ · mol^{-1}。(2)根据 P_4(s)+5O_2(g)═══P_4O_{10}(s)和 ΔH = 断裂反应物的化学键吸收的总能量 − 形成生成物的化学键放出的总能量可得：(198×6+498×5) kJ · mol^{-1} − (360×12+4x) kJ · mol^{-1} = −2 982 kJ · mol^{-1}，解得 x = 585。

答案：(1)−1 638　(2)585

课后素养评价（一）　反应热　焓变

建议用时：30分钟

基础巩固

1. 下列包含吸热反应的是　(　　)

A. 千锤万凿出深山，烈火焚烧若等闲

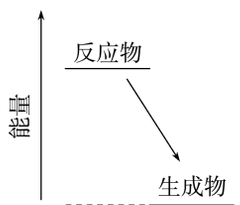
B. 民间焰火之最——确山打铁花

C. 只要功夫深，铁杵磨成针

D. 春蚕到死丝方尽，蜡炬成灰泪始干

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

2. 氢化钠的生氢原理为 NaH + H_2O ═══ NaOH + H_2↑，该反应过程中的能量变化如图所示。下列有关该反应的说法正确的是　(　　)



A. 是吸热反应

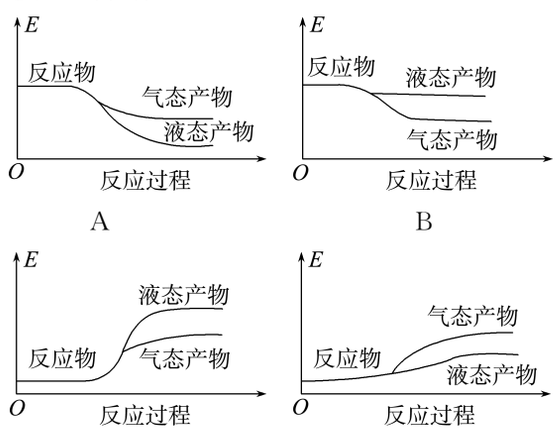
B. 形成 H_2 中的化学键会释放能量

C. 反应物的总能量低于生成物的总能量

D. 旧键断裂吸收的能量大于新键形成释放的能量

B　**解析**：由图可知，E(反应物) > E(生成物)，ΔH = E(生成物) − E(反应物) < 0，因此该反应为放热反应，A 错误；形成新的化学键会释放能量，因此形成 H_2 中的化学键会释放能量，B 正确；由图可知，反应物具有的总能量高于生成物具有的总能量，C 错误；该反应为放热反应，ΔH = E(断键吸收的能量) − E(新键形成释放的能量) < 0，即 E(断键吸收的能量) < E(新键形成释放的能量)，D 错误。

3. 工业上由 CO_2 和 H_2 合成气态甲醇的热化学方程式为 CO_2(g)+3H_2(g)═══CH_3OH(g)+H_2O(g)　ΔH < 0。下列表示合成甲醇的反应的能量变化示意图正确的是　(　　)



A　**解析**：ΔH < 0，说明该反应为放热反应，放热反应中反应物总能量高于产物总能量，且同一物质为

气态时能量高于液态，故气态产物能量高于液态产物（液态产物在气态产物下方），A 正确。

4. 下列关于“中和反应反应热的测定”实验的说法正确的是（　　）

A. 用温度计测量盐酸的温度后，要把温度计上的酸用水冲洗干净，并把冲洗液倒入装有盐酸的小烧杯中

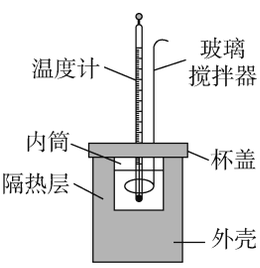
B. 两溶液混合后，轻轻搅动溶液，准确读取混合溶液的最高温度

C. 需要的玻璃仪器：温度计、量筒（50 mL）两个、玻璃棒

D. 所用的氢氧化钠溶液和盐酸的浓度不宜太大，且体积和浓度均相等

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

5. 关于中和反应反应热的测定实验，下列说法错误的是（　　）



简易量热计示意图

A. 使用玻璃搅拌器是为了增大反应速率，减小实验误差

B. 为了使反应进行得更完全，可以使酸或碱适当过量

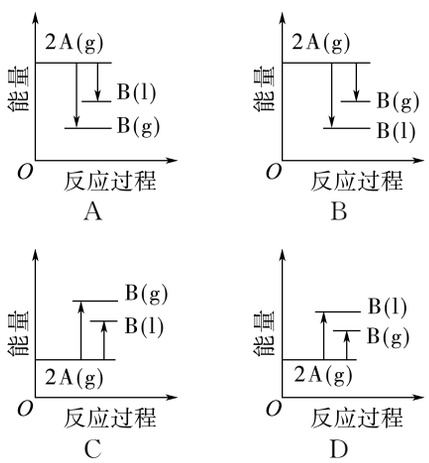
C. 若简易量热计不盖杯盖，生成 1 mol H_2O 时所测得中和反应反应热 ΔH 将偏大

D. 用温度计测量盐酸的起始温度后直接测量 NaOH 溶液的温度，其他操作无误，则测得反应热 ΔH 偏小

D　**解析**：使用玻璃搅拌器是为了增大反应速率，缩短反应时间，减少热量的散失，即可减小实验误差，A 正确；为了使反应进行得更完全，可以使酸或碱适当过量，以减小实验误差，B 正确；若简易量热计不盖杯盖，则热量的散失增大，测量到的热量减少，但反应放热 $\Delta H<0$，故生成 1 mol H_2O 时所测得中和反应反应热 ΔH 将偏大，C 正确；用温度计测量盐酸的起始温度后直接测量 NaOH 溶液的温度，将使反应前溶液的平均温度增大，反应中测量的最终温度差减小，其他操作无误，测量到的热量减少，但反应放热 $\Delta H<0$，则测得反应热 ΔH 偏大，D 错误。

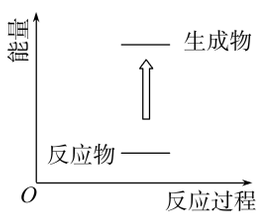
拓展提高

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



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

7. 反应 $2HI(g)\xlongequal{}I_2(g)+H_2(g)$ 的能量变化如图所示。下列说法正确的是（　　）



A. 反应 $I_2(g)+H_2(g)\xlongequal{}2HI(g)$ 的 $\Delta H>0$

B. HI(g) 的总能量高于 $I_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 的总能量

C. 断开 HI 中的化学键需要吸收能量

D. 中和反应的热量变化趋势与图像所示一致

C　**解析**：图示中反应物的总能量小于生成物的总能量，为吸热反应，所以 $I_2(g)+H_2(g)\xlongequal{}2HI(g)$ 的 $\Delta H<0$，故 A 错误；该反应为吸热反应，反应物 HI 的总能量低于 $I_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 的总能量，故 B 错误；断键吸热，成键放热，故 C 正确；中和反应为放热反应，该反应为吸热反应，中和反应的热量变化趋势与图像所示不一致，故 D 错误。

创新应用

8. 某同学设计如下三个实验方案以探究某反应是放热反应还是吸热反应。

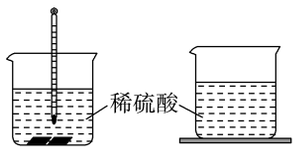


图1　图2

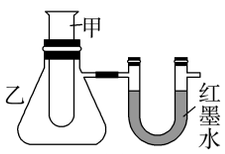


图3

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

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

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

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

根据上述实验回答相关问题：

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

(2)方案二中，小木片脱落的原因是_____。

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

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

解析：(1)方案一中，温度计的读数由20 ℃逐渐升至75 ℃，说明铝片与硫酸反应为放热反应，放出的热量使烧杯里溶液的温度升高；温度升至最大值后又下降的原因是反应完全后，热量向空气中传递，烧杯里物质的温度降低。(2)方案二中，小木片脱落的原因是氢氧化钠与硫酸的反应放热，温度升高，蜡烛熔化了。(3)由方案三的现象得出结论：①③④组中出现了液面左低右高的现象，故物质发生的反应都是放热反应。(4)氢氧化钡晶体与氯化铵晶体(充分搅拌)反应为典型的吸热反应，故两侧红墨水液面左高右低，反应物总能量小于生成物总能量。

答案：(1)铝和硫酸反应放出的热量使烧杯里溶液的温度升高　当化学反应完成后，随着热量的散失，烧杯里溶液的温度降低　(2)硫酸和氢氧化钠溶液反应放出的热量使蜡烛熔化　(3)放热　(4)U形管两侧红墨水液面左高右低　小于

第2课时　热化学方程式　燃烧热

学习任务目标

1.理解热化学方程式的含义，能用热化学方程式表示反应中的能量变化。

2.理解燃烧热的概念，会利用燃烧热进行相关计算。

3.能举例说明化学在解决能源危机中的重要作用，能分析能源的利用对自然环境和社会发展的影响。

○ 问题式预习 ○

一、热化学方程式

1.概念：表明反应所释放或吸收的热量的化学方程式。

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

3.书写热化学方程式时应注意的问题

$H_2(g)+Cl_2(g)=\!=\!=2HCl(g)\quad \Delta H=-184.6\ kJ\cdot mol^{-1}$与化学方程式$H_2+Cl_2\xlongequal{点燃}2HCl$相比较，书写热化学方程式时应注意以下几点。

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

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

(3)热化学方程式中各物质前的化学计量数可以是整数,也可以是分数。

(4)ΔH 必须与化学方程式一一对应。

◇写一写

写出 298 K、101 kPa 时,1 mol C 与 1 mol 水蒸气反应生成 1 mol CO 和 1 mol H_2,吸热 131.5 kJ 的热化学方程式:$C(s)+H_2O(g)\xlongequal{}CO(g)+H_2(g)\quad \Delta H=+131.5\ kJ\cdot mol^{-1}$。

二、燃烧热

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

2.注意事项:"完全燃烧生成指定产物"是指单质或化合物燃烧后变为最稳定的物质。完全燃烧时,下列元素要生成对应的物质:C→$CO_2(g)$,H→$H_2O(l)$,S→$SO_2(g)$,N→$N_2(g)$等。

3.燃烧热的意义:甲烷的燃烧热为 $\Delta H=-890.3\ kJ\cdot mol^{-1}$,它表示在 101 kPa 时,1 mol CH_4 完全燃烧生成 $CO_2(g)$和 $H_2O(l)$时放出 890.3 kJ 的热量。

◇判一判

判断正误(正确的打"√",错误的打"×")。

(1)燃烧热随热化学方程式中物质前的化学计量数的改变而改变。　(×)

(2)$C(s)+O_2(g)\xlongequal{}CO_2(g)\quad \Delta H=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$,表示 1 mol 碳单质完全燃烧生成气态 CO_2 时放出 393.5 kJ 的热量。　(√)

(3)已知:$S(s)+\frac{3}{2}O_2(g)\xlongequal{}SO_3(g)\quad \Delta H=-269.8\ kJ\cdot mol^{-1}$,则 S(s)燃烧生成 $SO_3(g)$的反应热为 $269.8\ kJ\cdot mol^{-1}$。　(×)

(4)25 ℃、101 kPa 时,1 mol 碳单质完全燃烧生成 CO(g)的燃烧热为 $-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$。　(×)

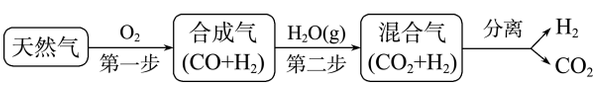
(5)1 mol 碳单质和 3 mol 碳单质的燃烧热相同。　(√)

○ 任务型课堂 ○

任务1 判断热化学方程式的正误

探究活动

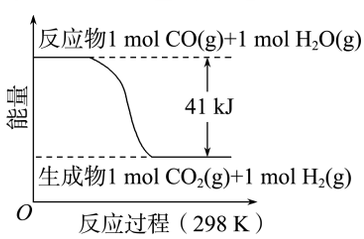
一种以天然气为燃料的"燃烧前捕获系统"的简单流程如图所示(部分条件及物质未标出)。



活动 1　CH_4 在催化剂作用下实现的第一步反应,也称为甲烷的不完全燃烧,0.5 mol CH_4 不完全燃烧时放出 17.68 kJ 的热量,写出该反应的热化学方程式。

提示:$2CH_4(g)+O_2(g)\xlongequal{}2CO(g)+4H_2(g)\quad \Delta H=-70.72\ kJ\cdot mol^{-1}$。

活动 2　第二步中涉及的化学反应为 $CO(g)+H_2O(g)\xlongequal{}CO_2(g)+H_2(g)$,反应过程中的能量变化如图所示。写出该反应的热化学方程式。



提示:$CO(g)+H_2O(g)\xlongequal{}CO_2(g)+H_2(g)\quad \Delta H=-41\ kJ\cdot mol^{-1}$。

活动 3　已知:①$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}H_2O(l)\quad \Delta H_1=-285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

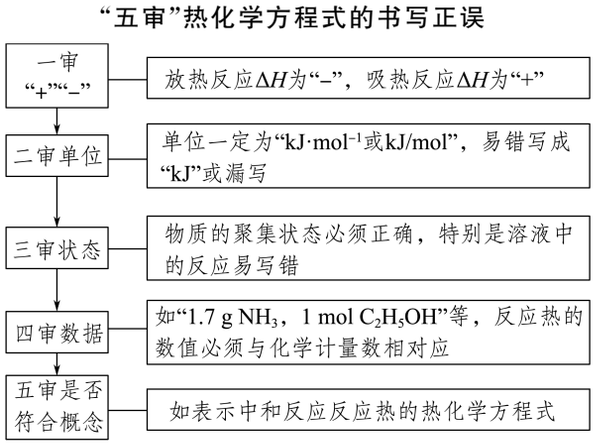
②$2H_2(g)+O_2(g)\xlongequal{}2H_2O(l)\quad \Delta H_2=-571.6\ kJ\cdot mol^{-1}$

ΔH_1 和 ΔH_2 有何关系?

提示:对比热化学方程式①②可知,同一反应不同的热化学方程式中的 ΔH 与物质的化学计量数成正比,即 $\Delta H_2=2\Delta H_1$。

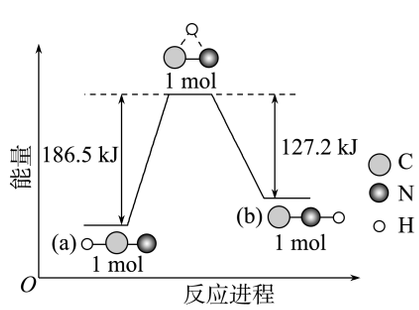
【任务总结】

"五审"热化学方程式的书写正误



评价活动

1.一定条件下,气态 HCN(a)与 HNC(b)的互变反应中能量的变化如图所示。下列说法正确的是(　　)



A.HNC 比 HCN 更稳定

B.HCN(g)$\rightleftharpoons$HNC(g)　$\Delta H=+59.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C.HCN 一定需要加热才能转化为 HNC

D.1 mol HCN(g)中的所有化学键全部断开需要吸收 186.5 kJ 的热量

B　**解析**：物质的能量越低，越稳定，根据图可知，气态 HCN 的能量低于气态 HNC 的能量，因此气态 HCN 更稳定，故 A 错误；根据图可知，HCN(g)$\rightleftharpoons$HNC(g)的焓变 $\Delta H=(186.5-127.2)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=+59.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，故 B 正确；气态 HCN 的能量低于气态 HNC 的能量，HCN(g)$\rightleftharpoons$HNC(g)为吸热反应，反应时不一定要加热，故 C 错误；根据图可知，该反应的活化能为 $E_a=186.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，表示 1 mol HCN(g)转化为过渡态需要吸收 186.5 kJ 的能量，并非断开其分子内所有化学键所需的能量，故 D 错误。

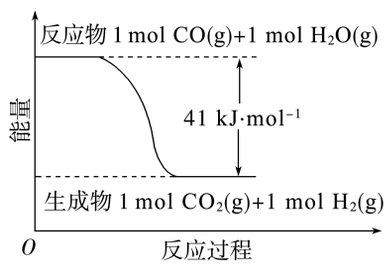
2.下列热化学方程式的书写正确的是　(　　)

选项	实验事实	热化学方程式
A	若 $H^+(aq)+OH^-(aq)=H_2O(l)$　$\Delta H=-57.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，将稀硫酸和 NaOH 溶液混合	$H_2SO_4(aq)+2NaOH(aq)=Na_2SO_4(aq)+2H_2O(l)$　$\Delta H=-57.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
B	一定条件下，将 1 mol N_2 和 3 mol H_2 置于密闭的容器中充分反应生成 $NH_3(g)$，放出热量 38.6 kJ	$N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$　$\Delta H=-38.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C	2 mol $C_6H_{14}(l)$在 $O_2(g)$中充分燃烧，生成 $CO_2(g)$和 $H_2O(l)$，放出 4164 kJ 的热量	$C_6H_{14}(l)+\frac{19}{2}O_2(g)=6CO_2(g)+7H_2O(l)$　$\Delta H=-2\ 082\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
D	160 g SO_3 气体与足量液态水反应生成 H_2SO_4，放出热量260.6 kJ	$SO_3(g)+H_2O(l)=H_2SO_4(aq)$　$\Delta H=-260.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C　**解析**：稀硫酸与 NaOH 反应生成 2 mol 水，ΔH 应为 $-114.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，书写错误，A 不符合题意；合成氨为可逆反应，1 mol N_2 和 3 mol H_2 无法完全反应，实际放热量小于理论值(ΔH 应更小，即绝对值更大)，书写错误，B 不符合题意；2 mol C_6H_{14} 燃烧放热 4 164 kJ，则 1 mol 对应 $\Delta H=-2\ 082\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，书写正确，C 符合题意；160 g SO_3 物质的量为 $\frac{160\ \text{g}}{80\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=2\ \text{mol}$，2 mol SO_3 反应放出的热量为 260.6 kJ，则 1 mol SO_3 对应 $\Delta H=-130.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，书写错误，D 不符合题意。

3.(1)$CH_4(g)$在催化剂作用下与 $O_2(g)$反应生成 CO(g)和 $H_2(g)$，也叫 CH_4 不完全燃烧，1 g $CH_4(g)$不完全燃烧放出 2.21 kJ 热量，该反应的热化学方程式是_____。

(2)$CO(g)+H_2O(g)=CO_2(g)+H_2(g)$的反应过程中的能量变化如图所示，$CO_2(g)$与 $H_2(g)$反应生成 CO(g)和 $H_2O(g)$的热化学方程式是_____。



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

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

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

解析：(1)1 g CH_4 不完全燃烧放热 2.21 kJ，则 2 mol CH_4 不完全燃烧放热 70.72 kJ，该反应的热化学方程式为 $2CH_4(g)+O_2(g)=2CO(g)+4H_2(g)$　$\Delta H=-70.72\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。(2)由图示可知，当 1 mol $CO_2(g)$和 1 mol $H_2(g)$反应生成 1 mol CO(g)和 1 mol $H_2O(g)$时，要吸收 41 kJ 热量。(3)1 mol 乙硼烷完全燃烧放出的热量为 649.5 kJ×(1 mol÷0.3 mol)=2 165 kJ，则热化学方程式为 $B_2H_6(g)+3O_2(g)=B_2O_3(s)+3H_2O(l)$　$\Delta H=-2\ 165\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。(4)生成 1 mol Fe，则参与反应的 Fe_3O_4 的物质的量为 $\frac{1}{3}$ mol，故热化学方程式为 $Fe_3O_4(s)+4CO(g)=4CO_2(g)+3Fe(s)$　$\Delta H=-44.1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。(5)32 g 铜的物质的量为 0.5 mol，故 1 mol Cu 反应放出的热量为 157.0 kJ，热化学方程式为 $Cu(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=CuO(s)$　$\Delta H=-157.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

答案：(1)$2CH_4(g)+O_2(g)=2CO(g)+4H_2(g)$　$\Delta H=-70.72\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2)$CO_2(g)+H_2(g)=CO(g)+H_2O(g)$　$\Delta H=$

$+41\ kJ\cdot mol^{-1}$

(3)$B_2H_6(g)+3O_2(g)\xlongequal{}B_2O_3(s)+3H_2O(l)$

$\Delta H=-2\ 165\ kJ\cdot mol^{-1}$

(4)$Fe_3O_4(s)+4CO(g)\xlongequal{}4CO_2(g)+3Fe(s)$

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

(5)$Cu(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}CuO(s)$　$\Delta H=-157.0\ kJ\cdot mol^{-1}$

任务2 掌握燃烧热的计算方法

探究活动

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

名称	化学式	ΔH
氢气	$H_2(g)$	−285.8
一氧化碳	$CO(g)$	−283.0
甲烷	$CH_4(g)$	−890.3
甲醇	$CH_3OH(l)$	−726.5

活动1　书写表示$CH_3OH(l)$燃烧热的热化学方程式。

提示：$CH_3OH(l)+\frac{3}{2}O_2(g)\xlongequal{}CO_2(g)+2H_2O(l)$　$\Delta H=-726.5\ kJ\cdot mol^{-1}$。

活动2　表中热值（单位质量的物质完全燃烧放出的热量）最大的是哪种物质？

提示：由物质的燃烧热知，1 g $H_2(g)$、1 g $CO(g)$、1 g $CH_4(g)$、1 g $CH_3OH(l)$完全燃烧放出的热量分别为$\frac{1}{2}\ mol\times 285.8\ kJ\cdot mol^{-1}=142.9\ kJ$、$\frac{1}{28}\ mol\times 283.0\ kJ\cdot mol^{-1}\approx 10.1\ kJ$、$\frac{1}{16}\ mol\times 890.3\ kJ\cdot mol^{-1}\approx 55.6\ kJ$、$\frac{1}{32}\ mol\times 726.5\ kJ\cdot mol^{-1}\approx 22.7\ kJ$，则$H_2(g)$的热值最大。

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

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

【任务总结】

(1)书写表示物质的燃烧热的热化学方程式要做到“三看”：一看可燃物的化学计量数是否为1。二看完全燃烧后生成的物质是否为指定产物。三看ΔH是否为负值及单位是否正确。

(2)利用燃烧热可比较组成相似的物质的稳定性，完全燃烧放出热量少的物质相对更稳定。

(3)利用燃烧热可计算一定量燃料完全燃烧时放出的热量：$Q=n(燃料)\times|燃烧热|$。

评价活动

1.燃烧是人们利用热能的重要方式。下列有关燃烧热的说法正确的是（　　）

A.燃烧热所指的指定产物一定是相应元素的最高价氧化物

B.含碳物质燃烧生成1 mol CO_2时所放出的热量是燃烧热

C.实验测定H_2的燃烧热时与所用H_2的量的多少无关

D.1 mol C燃烧生成CO_2时放出的热量是生成CO时放出的热量的2倍

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

2.25.6 g软脂酸[$CH_3(CH_2)_{14}COOH(s)$]完全燃烧，放热997.7 kJ，下列表示该物质燃烧热的热化学方程式为（　　）

A. $CH_3(CH_2)_{14}COOH(s)+23O_2(g)\xlongequal{}16CO_2(g)+16H_2O(g)$　$\Delta H=-9\ 977\ kJ\cdot mol^{-1}$

B. $CH_3(CH_2)_{14}COOH(s)+23O_2(g)\xlongequal{}16CO_2(g)+16H_2O(l)$　$\Delta H=+9\ 977\ kJ\cdot mol^{-1}$

C. $CH_3(CH_2)_{14}COOH(s)+23O_2(g)\xlongequal{}16CO_2(g)+16H_2O(l)$　$\Delta H=-9\ 977\ kJ\cdot mol^{-1}$

D. $\frac{1}{2}CH_3(CH_2)_{14}COOH(s)+\frac{23}{2}O_2(g)\xlongequal{}8CO_2(g)+8H_2O(l)$　$\Delta H=-4\ 988.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

C　**解析**：25.6 g软脂酸[$CH_3(CH_2)_{14}COOH(s)$]完全燃烧，放热997.7 kJ，1 mol $CH_3(CH_2)_{14}COOH(s)$

的质量为256 g，完全燃烧生成$CO_2(g)$和$H_2O(l)$释放的热量为$997.7\div\frac{25.6}{256}$ kJ=9 977 kJ，则$\Delta H=-9\ 977\ kJ\cdot mol^{-1}$，故选C。

3.下列推论正确的是（　　）

A.$S(g)+O_2(g)=\!=\!=SO_2(g)$　ΔH_1；$S(s)+O_2(g)=\!=\!=SO_2(g)$　ΔH_2。$\Delta H_1>\Delta H_2$

B.C(s,石墨)$=\!=\!=$C(s,金刚石)　$\Delta H=+1.9\ kJ\cdot mol^{-1}$，金刚石比石墨稳定

C.已知葡萄糖的燃烧热为$\Delta H=-2\ 800\ kJ\cdot mol^{-1}$，则$\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6(s)+3O_2(g)=\!=\!=3CO_2(g)+3H_2O(l)$　$\Delta H=-1\ 400\ kJ\cdot mol^{-1}$

D.已知101 kPa时，$2C(s)+O_2(g)=\!=\!=2CO(g)$　$\Delta H=-221\ kJ\cdot mol^{-1}$，则碳的燃烧热为$\Delta H=-110.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

C　**解析**：物质在气态时含有的能量比固态时高，所以反应$S(g)+O_2(g)=\!=\!=SO_2(g)$放出的热量比反应$S(s)+O_2(g)=\!=\!=SO_2(g)$放出的热量多，反应放出的热量越多，则反应热就越小，所以$\Delta H_1<\Delta H_2$，A错误；该反应是吸热反应，说明金刚石含的能量更高，则石墨更稳定，B错误；燃烧热是1 mol纯物质完全燃烧生成指定物质时放出的热量，根据葡萄糖的燃烧热$\Delta H=-2\ 800\ kJ\cdot mol^{-1}$可知，1 mol葡萄糖完全燃烧产生$CO_2$气体和液态水放出的热量是2 800 kJ，则$\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6(s)+3O_2(g)=\!=\!=3CO_2(g)+3H_2O(l)$　$\Delta H=-1\ 400\ kJ\cdot mol^{-1}$，C正确；碳的燃烧热是指1 mol碳单质完全燃烧生成二氧化碳放出的热量，则碳的燃烧热ΔH小于$-110.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，D错误。

4.中国二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值、努力争取2060年前实现碳中和。下列燃料完全燃烧放出等量的能量时，释放CO_2最少的是（　　）

选项	燃料	燃烧热
A	CH_4	$890.3\ kJ\cdot mol^{-1}$
B	CH_3CH_2OH	$1\ 366.8\ kJ\cdot mol^{-1}$
C	C_3H_8	$2\ 219.9\ kJ\cdot mol^{-1}$
D	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	$2\ 878.0\ kJ\cdot mol^{-1}$

A　**解析**：结合表格中数据，由碳元素守恒知，每生成1 mol CO_2需消耗1 mol CH_4，放出的能量为890.3 kJ；每生成1 mol CO_2需消耗0.5 mol CH_3CH_2OH，放出的能量为$\frac{1\ 366.8\ kJ}{2}=683.4\ kJ$；每生成1 mol CO_2需消耗$\frac{1}{3}$ mol C_3H_8，放出的能量为$\frac{2\ 219.9\ kJ}{3}\approx740.0\ kJ$；每生成1 mol CO_2需消耗$\frac{1}{4}$ mol $CH_3CH_2CH_2CH_3$，放出的能量为$\frac{2\ 878.0\ kJ}{4}=719.5\ kJ$；故放出等量的能量时，释放的二氧化碳最少的是$CH_4$，A正确。

课后素养评价（二）　热化学方程式　燃烧热

建议用时：30分钟

基础巩固

1.已知热化学方程式：$H^+(aq)+OH^-(aq)=\!=\!=H_2O(l)$　$\Delta H_1=-57.3\ kJ\cdot mol^{-1}$；$\frac{1}{2}H_2SO_4(浓)+NaOH(aq)=\!=\!=\frac{1}{2}Na_2SO_4(aq)+H_2O(l)$　$\Delta H_2=m$。

下列说法不正确的是（　　）

A.上述热化学方程式中的化学计量数表示分子数

B.$\Delta H_1>\Delta H_2$

C.ΔH_2不能表示中和反应的反应热

D.$|\Delta H_1|<|\Delta H_2|$

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

2.工业生产硫酸过程中，SO_2在接触室中被催化氧化为SO_3，已知该反应为放热反应。现将2 mol SO_2和1 mol O_2充入一密闭容器，充分反应后，放出热量a kJ，此时测得SO_2的转化率为50%，则下列热化学方程式正确的是（　　）

A.$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons2SO_3(g)$　$\Delta H=-2a\ kJ\cdot mol^{-1}$

B.$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$

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

C.$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons SO_3(g)$

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

D.$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons SO_3(g)$

$\Delta H=-2a\ kJ\cdot mol^{-1}$

A　**解析**：将 2 mol SO_2、1 mol O_2 充入一密闭容器中充分反应后，放出热量 a kJ，此时测得 SO_2 的转化率为 50%，所以反应的 SO_2 的物质的量为 1 mol，热化学方程式为 $SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons SO_3(g)$　$\Delta H=-a\ kJ\cdot mol^{-1}$ 或 $2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$　$\Delta H=-2a\ kJ\cdot mol^{-1}$，A 正确。

3. 已知：氢气的燃烧热为 285.8 kJ·mol^{-1}，碳的燃烧热为 393.5 kJ·mol^{-1}。下列说法正确的是（　　）

A.表示氢气燃烧热的热化学方程式为 $2H_2(g)+O_2(g)=\!=\!=2H_2O(l)$　$\Delta H=+571.6\ kJ\cdot mol^{-1}$

B.标准状况下，22.4 L 氢气完全燃烧生成液态水放出热量 285.8 kJ

C.反应 $C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=CO(g)$ 的 $\Delta H<-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

D.2.4 g 碳完全燃烧吸收的热量为 78.7 kJ·mol^{-1}

B　**解析**：氢气燃烧是放热反应，氢气燃烧热的热化学方程式为 $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=H_2O(l)$　$\Delta H=-285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$，A 错误；氢气的燃烧热为 285.8 kJ·mol^{-1}，标准状况下，1 mol 氢气完全燃烧生成液态水放出热量 285.8 kJ，B 正确；碳不完全燃烧生成一氧化碳，放出热量较少，反应 $C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=CO(g)$ 的 $\Delta H>-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，C 错误；2.4 g 碳完全燃烧放出的热量为 78.7 kJ，D 错误。

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

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

使用上述燃料，最能体现“低碳经济”理念的是（　　）

A.CO　　B.CH_4

C.异辛烷　　D.乙醇

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

5. 已知 H_2S 的燃烧热 $\Delta H=-518\ kJ\cdot mol^{-1}$，下列热化学方程式书写正确的是（　　）

A.$2H_2S(g)+3O_2(g)=\!=\!=2SO_2(g)+2H_2O(l)$　$\Delta H=-1\ 036\ kJ\cdot mol^{-1}$

B.$H_2S(g)+\frac{3}{2}O_2(g)=\!=\!=SO_2(g)+H_2O(g)$　$\Delta H=-518\ kJ\cdot mol^{-1}$

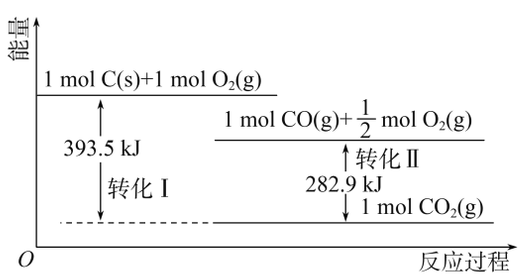
C.$H_2S(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=S(s)+H_2O(l)$　$\Delta H=-518\ kJ\cdot mol^{-1}$

D.$H_2S(g)+2O_2(g)=\!=\!=SO_3(g)+H_2O(l)$　$\Delta H=-518\ kJ\cdot mol^{-1}$

A　**解析**：燃烧热是 1 mol 纯物质完全燃烧生成指定产物时放出的热量，已知 H_2S 的燃烧热 $\Delta H=-518\ kJ\cdot mol^{-1}$，则 1 mol H_2S 完全燃烧生成 SO_2 和液态水放出的热量为 518 kJ，热化学方程式表示为 $H_2S(g)+\frac{3}{2}O_2(g)=\!=\!=SO_2(g)+H_2O(l)$　$\Delta H=-518\ kJ\cdot mol^{-1}$。根据分析，2 mol H_2S 完全燃烧生成 SO_2 和液态水放出的热量为 1 036 kJ，则热化学方程式表示为 $2H_2S(g)+3O_2(g)=\!=\!=2SO_2(g)+2H_2O(l)$　$\Delta H=-1\ 036\ kJ\cdot mol^{-1}$，A 正确；要求生成液态水，该热化学方程式中水的状态为气态，B 错误；产物为 S，未完全燃烧生成 SO_2，C 错误；H_2S 完全燃烧应生成 SO_2，该热化学方程式中产物为 SO_3，D 错误。

拓展提高

6. 化学反应伴随着能量变化，根据如下能量关系示意图，判断下列说法正确的是（　　）



A.1 mol C（s）与 1 mol O_2（g）的能量之和为 393.5 kJ

B.CO 气体燃烧的热化学方程式为 $2CO(g)+O_2(g)=\!=\!=2CO_2(g)$　$\Delta H=-565.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

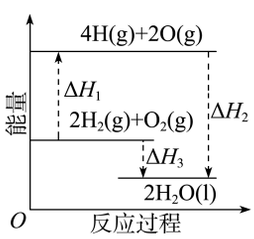
C.表示 C(s)的燃烧热的热化学方程式为 $2C(s)+$

$O_2(g)$═══$2CO(g)$　$\Delta H=-221.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

D.反应 $2CO(g)+O_2(g)$═══$2CO_2(g)$中，生成物的总能量大于反应物的总能量

B　**解析**：从图中可以看出，393.5 kJ 是 1 mol C(s)与1 mol $O_2(g)$的总能量与 1 mol $CO_2(g)$的总能量之差，A 错误；从图中可得出热化学方程式：$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$═══$CO_2(g)$　$\Delta H=-282.9\ kJ\cdot mol^{-1}$，则 CO 气体燃烧的热化学方程式为 $2CO(g)+O_2(g)$═══$2CO_2(g)$　$\Delta H=-565.8\ kJ\cdot mol^{-1}$，B 正确；C 的燃烧热是指 1 mol C(s)完全燃烧生成 1 mol $CO_2(g)$所放出的热量，则表示 C(s)的燃烧热的热化学方程式为 $C(s)+O_2(g)$═══$CO_2(g)$　$\Delta H=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，C 错误；从图中可以看出，1 mol CO(g)和 $\frac{1}{2}$ mol $O_2(g)$的能量总和高于 1 mol $CO_2(g)$的能量，所以 $2CO(g)+O_2(g)$═══$2CO_2(g)$中，生成物的总能量小于反应物的总能量，D 错误。

7. 反应 $2H_2(g)+O_2(g)$═══$2H_2O(l)$过程中的能量变化如图所示，下列有关说法正确的是　（　）



A.$\Delta H_1<0$

B.ΔH_2 为该反应的反应热

C.ΔH_3 不是 H_2 的燃烧热

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

C　**解析**：根据图示可知，由分子断裂化学键变为气态原子需要吸收热量，所以 $\Delta H_1>0$，A 项错误；反应热是断裂化学键需要吸收的能量与形成化学键释放的能量之差，而 ΔH_2 为气态原子成键生成分子时的能量变化，$\Delta H_2<0$，不是该反应的反应热，ΔH_3 为该反应的反应热，B 项错误；ΔH_3 是 2 mol H_2 完全燃烧放出的热量，故不是氢气的燃烧热，C 项正确；根据图示可知 $\Delta H_3=\Delta H_1+\Delta H_2$，D 项错误。

创新应用

8. 已知①部分共价键的键能如下表所示：

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

②在一定条件下，HC≡CH 与 H_2 发生的加成反应可以分步进行。

试回答下列问题：

(1)写出 HC≡CH(g)与 $H_2(g)$反应生成 CH_2═$CH_2(g)$的热化学方程式：_____。

(2)写出 HC≡CH(g)与 $H_2(g)$反应生成 $CH_3CH_3(g)$的热化学方程式：_____。

(3)写出 CH_2═$CH_2(g)$与 $H_2(g)$反应生成 $CH_3CH_3(g)$的热化学方程式：_____。

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

解析：根据键能计算反应热的大小时，可依据公式“ΔH＝反应物的键能总和－生成物的键能总和”进行。计算可知，HC≡CH、CH_2═CH_2 与 H_2 的加成反应的 ΔH 均小于 0，应为放热反应。

答案：(1)$HC\equiv CH(g)+H_2(g)$═══CH_2═$CH_2(g)$　$\Delta H=-193\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2)$HC\equiv CH(g)+2H_2(g)$═══$CH_3CH_3(g)$　$\Delta H=-316\ kJ\cdot mol^{-1}$

(3)CH_2═$CH_2(g)+H_2(g)$═══$CH_3CH_3(g)$　$\Delta H=-123\ kJ\cdot mol^{-1}$

(4)放热

第二节　反应热的计算

学习任务目标

1. 理解盖斯定律的内容和本质，通过盖斯定律的应用进一步理解反应热的概念。

2. 通过热化学方程式、中和反应反应热、燃烧热的学习，能进行反应热的简单计算以及运用盖斯定律计算反应热。

○ 问题式预习 ○

一、盖斯定律

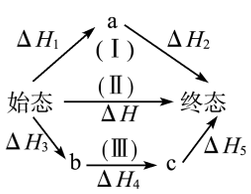
1.内容

一个化学反应，不管是一步完成的还是分几步完成的，其反应热是相同的。

2.反应热的特点

(1)化学反应的反应热只与反应体系的始态、终态有关，与反应的途径无关。

(2)下图表示始态到终态的反应热，反应热总值一定。



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

3.意义

有些反应进行得很慢
有些反应不容易直接发生
有些反应伴有副反应

⇓

反应热无法直接测定

⇓

利用盖斯定律，可以间接计算反应热

◇判一判

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)化学反应的反应热不仅与反应体系的始态和终态有关，也与反应的途径有关。　(×)

(2)盖斯定律遵守能量守恒定律。　(√)

(3)已知某反应路径如图：$A\xrightarrow{\Delta H_1}B\xrightarrow{\Delta H_2}C\xrightarrow{\Delta H_3}D$，$A\xrightarrow{\Delta H}D$，则 $\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3$。　(×)

二、反应热的计算

1.计算依据

根据热化学方程式、盖斯定律和燃烧热可以计算化学反应的反应热。

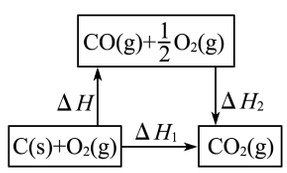
2.实例——应用盖斯定律计算 C 燃烧生成 CO 的反应热

已知：①$C(s)+O_2(g)=\!=\!=CO_2(g)$　ΔH_1

②$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=CO_2(g)$　ΔH_2

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

(1)虚拟路径法



应用盖斯定律求解：

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

(2)热化学方程式叠加法

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

○ 任务型课堂 ○

任务1 理解盖斯定律

探究活动

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

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

提示：液态肼和液态过氧化氢反应的化学方程式为 $N_2H_4+2H_2O_2=\!=\!=N_2+4H_2O$，每生成 1 mol N_2 放出 642 kJ 的热量，则该反应的热化学方程式为 $N_2H_4(l)+2H_2O_2(l)=\!=\!=N_2(g)+4H_2O(g)$　$\Delta H=-642\ kJ\cdot mol^{-1}$；16 g 液态肼的物质的量为 $\frac{16\ g}{32\ g\cdot mol^{-1}}=0.5\ mol$，则消耗 16 g 液态肼放出的热量为 $0.5\times642\ kJ=321\ kJ$。

活动 2　已知：$N_2H_4(g)+O_2(g)=\!=\!=N_2(g)+2H_2O(g)$　$\Delta H=-544\ kJ\cdot mol^{-1}$，键能数据如下：

N—N：193 kJ·mol^{-1}，N—H：391 kJ·mol^{-1}，O═O：497 kJ·mol^{-1}，O—H：463 kJ·mol^{-1}。

氮氮三键的键能是多少？若 $H_2O(l)=\!=\!=H_2O(g)$　$\Delta H=+44\ kJ\cdot mol^{-1}$，则 $N_2H_4(g)$ 的燃烧热是多少？

提示：根据 ΔH＝反应物的键能之和－生成物的键能之和，设氮氮三键的键能为 x kJ·mol^{-1}，则(4×391＋193＋497)－(463×4＋x)＝－544，解得 x＝946；若 $H_2O(l)$═══$H_2O(g)$　ΔH＝＋44 kJ·mol^{-1} ①、$N_2H_4(g)+O_2(g)$═══$N_2(g)+2H_2O(g)$　ΔH＝－544 kJ·mol^{-1}　②，根据盖斯定律②－①×2 可得 $N_2H_4(g)+O_2(g)$═══$N_2(g)+2H_2O(l)$　ΔH＝－632 kJ·mol^{-1}。

【任务总结】

根据盖斯定律计算 ΔH 的步骤

对比——对比分析目标热化学方程式和已知热化学方程式，调整已知热化学方程式的化学计量数，使其与目标热化学方程式的化学计量数一致

↓

叠加——根据目标热化学方程式中的反应物和生成物加减调整后的热化学方程式

↓

计算——按照“叠加”步骤中的调整方法，反应热也随之作相应变化

评价活动

1. 乙醇是重要的化工原料，已知下列热化学反应方程式，则由乙烯和水蒸气制备乙醇蒸气的热化学方程式为　(　　)

①$2CH_3OH(g)$═══$CH_3OCH_3(g)+H_2O(g)$　ΔH_1＝－23.9 kJ·mol^{-1}

②$2CH_3OH(g)$═══$C_2H_4(g)+2H_2O(g)$　ΔH_2＝－29.1 kJ·mol^{-1}

③$C_2H_5OH(g)$═══$CH_3OCH_3(g)$　ΔH_3＝＋50.7 kJ·mol^{-1}

A.$C_2H_4(g)+H_2O(g)$═══$C_2H_5OH(g)$　ΔH＝－45.5 kJ·mol^{-1}

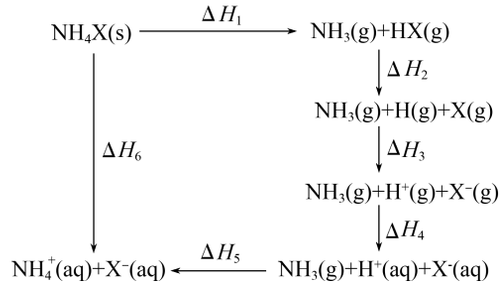
B.$C_2H_4(g)+H_2O(l)$═══$C_2H_5OH(g)$　ΔH＝－45.5 kJ·mol^{-1}

C.$C_2H_4(g)+H_2O(g)$═══$C_2H_5OH(g)$　ΔH＝＋45.5 kJ·mol^{-1}

D.$C_2H_4(g)+H_2O(g)$═══$C_2H_5OH(g)$　ΔH＝＋55.9 kJ·mol^{-1}

A　**解析**：由乙烯与水蒸气制备乙醇蒸气的化学方程式为 $C_2H_4(g)+H_2O(g)$═══$C_2H_5OH(g)$，根据盖斯定律，该反应可由已知反应①－②－③得到，则 $\Delta H=\Delta H_1-\Delta H_2-\Delta H_3$＝[－23.9－(－29.1)－50.7] kJ·mol^{-1}＝－45.5 kJ·mol^{-1}，因此热化学方程式为 $C_2H_4(g)+H_2O(g)$═══$C_2H_5OH(g)$　ΔH＝－45.5 kJ·mol^{-1}。

2. 卤化铵(NH_4X)的能量关系如图所示，下列说法正确的是　(　　)



A.$\Delta H_1>0$，$\Delta H_2<0$

B.相同条件下，NH_4Cl 的 ΔH_2 比 NH_4I 的大

C.相同条件下，NH_4Cl 的 ΔH_5 比 NH_4I 的小

D.$\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3+\Delta H_4+\Delta H_5+\Delta H_6=0$

B　**解析**：卤化铵的分解为吸热反应，则 $\Delta H_1>0$，断裂化学键吸收热量，则 $\Delta H_2>0$，A 错误；H—Cl 的键能大于 H—I，故 NH_4Cl 的 ΔH_2 大于 NH_4I 的 ΔH_2，B 正确；ΔH_5 与 X^- 无关，C 错误；根据盖斯定律可知 $\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3+\Delta H_4+\Delta H_5=\Delta H_6$，D 错误。

3. 氮化铝(AlN)是半导体材料。工业制备氮化铝(AlN)的原理如下：

$Al_2O_3(s)+3C(s)+N_2(g)$═══$2AlN(s)+3CO(g)$　ΔH

已知：①$4Al(s)+3O_2(g)$═══$2Al_2O_3(s)$　ΔH_1＝－3 351 kJ·mol^{-1}

②$2Al(s)+N_2(g)$═══$2AlN(s)$　ΔH_2＝－318 kJ·mol^{-1}

③$2C(s)+O_2(g)$═══$2CO(g)$　ΔH_3＝－221 kJ·mol^{-1}

下列说法正确的是　(　　)

A.ΔH＝＋1 026 kJ·mol^{-1}

B.C(s)的燃烧热 ΔH_4＝－110.5 kJ·mol^{-1}

C.电解熔融 Al_2O_3 生成 54 g Al(s)时吸收热量 1 675.5 kJ

D.反应①②③中产物总能量均高于反应物总能量

A　**解析**：由盖斯定律可知，$\Delta H=\Delta H_2+\frac{3}{2}\Delta H_3-\frac{1}{2}\Delta H_1$＝＋1 026 kJ·mol^{-1}，A 正确；碳的燃烧热无法用反应③来算，CO 不是碳的指定产物，B 错误；由反应①可知，由固体氧化铝分解得到 2 mol

固体铝需要吸热 1 675.5 kJ，固体氧化铝熔融需要吸热，则电解熔融 Al_2O_3 生成 54 g Al(s)时吸收热量小于 1 675.5 kJ，C 错误；①②③都是放热反应，放热反应中反应物的总能量高于生成物的总能量，D 错误。

任务2 计算反应热

探究活动

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

已知：①$CH_4(g)$的燃烧热为 890.3 kJ·mol^{-1}；②1 mol $CH_4(g)$不完全燃烧生成 CO(g)和 $H_2O(l)$时，放出 519 kJ 热量。

活动 1　写出 $CH_4(g)$燃烧热的热化学方程式。

提示：$CH_4(g)+2O_2(g)\xlongequal{}CO_2(g)+2H_2O(l)$　$\Delta H=-890.3\ kJ\cdot mol^{-1}$。

活动 2　写出 $CH_4(g)$不完全燃烧的热化学方程式。

提示：$CH_4(g)+\frac{3}{2}O_2(g)\xlongequal{}CO(g)+2H_2O(l)$　$\Delta H=-519\ kJ\cdot mol^{-1}$。

活动 3　若 1 mol $CH_4(g)$在 m g $O_2(g)$中燃烧生成 CO(g)、$CO_2(g)$和 $H_2O(l)$，放出704.65 kJ 热量。计算 $CH_4(g)$完全燃烧和不完全燃烧的物质的量之比及 m 的值。

提示：1 mol $CH_4(g)$在 m g $O_2(g)$中燃烧生成 CO(g)、$CO_2(g)$和 $H_2O(l)$，放出 704.65 kJ 热量，设完全燃烧的 $CH_4(g)$为 x mol，则不完全燃烧的 $CH_4(g)$的物质的量为$(1-x)$ mol，则有 x mol×890.3 kJ·mol^{-1}+519 kJ·mol^{-1}×$(1-x)$ mol=704.65 kJ，解得 $x=0.5$，故 $CH_4(g)$完全燃烧和不完全燃烧的物质的量之比为 0.5 mol ∶0.5 mol=1∶1。0.5 mol $CH_4(g)$完全燃烧消耗 1 mol O_2，0.5 mol $CH_4(g)$不完全燃烧消耗 0.75 mol O_2，则共消耗 1.75 mol O_2，则有 $m(O_2)$=1.75 mol×32 g·mol^{-1}=56 g。

【任务总结】

改变热化学方程式时其对应 ΔH 的变化

(1)将一个热化学方程式颠倒书写时，ΔH 的符号随之改变，但数值不变。

(2)热化学方程式同乘某一个数时，ΔH 也必须乘该数。

(3)热化学方程式相加减时，同种物质之间相加减，ΔH 也随之相加减，所求之和为其代数和。

评价活动

1.航天燃料从液态变为固态，是一项重要的技术突破。铍是高效率的火箭燃料，燃烧时放出巨大的能量，已知 100 g 金属铍完全燃烧放出的热量为 6 270 kJ。铍燃烧的热化学方程式是　（　）

A.$Be+\frac{1}{2}O_2\xlongequal{}BeO$　$\Delta H=-564.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

B.$Be(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}BeO(s)$　$\Delta H=+564.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

C.$Be(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}BeO(s)$　$\Delta H=-564.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

D.$Be(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}BeO(g)$　$\Delta H=-564.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

C　**解析**：100 g 金属铍的物质的量为$\frac{100\ g}{9\ g\cdot mol^{-1}}\approx\frac{100}{9}$ mol，完全燃烧放出的热量为 6 270 kJ，则 1 mol Be 完全燃烧放出的热量为564.3 kJ。$Be+\frac{1}{2}O_2\xlongequal{}BeO$　$\Delta H=-564.3\ kJ\cdot mol^{-1}$，没有标明物质的状态，A 错误；$Be(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}BeO(s)$　$\Delta H=+564.3\ kJ\cdot mol^{-1}$，燃烧都是放热反应，$\Delta H$ 应为 $-564.3\ kJ\cdot mol^{-1}$，B 错误；$Be(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}BeO(s)$　$\Delta H=-564.3\ kJ\cdot mol^{-1}$，Be、BeO 呈固态，1 mol Be 完全燃烧放出的热量是 564.3 kJ，C 正确；BeO 应呈固态，D 错误。

2.工业上常用“丙烷蒸汽重整法”制备氢气，主要涉及以下三步反应：

①$C_3H_8(g)\xlongequal{}3C(s)+4H_2(g)$　$\Delta H_1=+143.9\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$C(s)+H_2O(g)\xlongequal{}CO(g)+H_2(g)$　$\Delta H_2=+131.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

③$CO(g)+H_2O(g)\xlongequal{}CO_2(g)+H_2(g)$　$\Delta H_3=-41.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

已知：H—H 键能为 436 kJ·mol^{-1}，CO_2 中 C═O 键能为 799 kJ·mol^{-1}。

下列说法正确的是　（B）

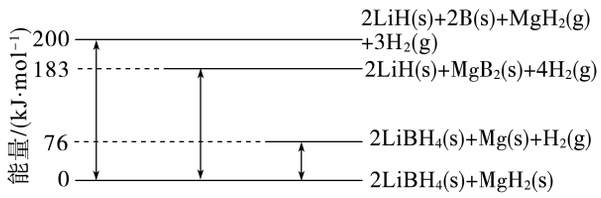
A.反应 $C_3H_8(g)+3H_2O(g)\xlongequal{}3CO(g)+7H_2(g)$ 的 $\Delta H=+528.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

B.由反应③知 1 mol $H_2O(g)$和 1 mol CO(g) 断裂 H—O 和 C≡O 消耗的能量为 1 992.8 kJ

C.若将 1 mol C_3H_8 完全转化为 $CO_2(g)$和 $H_2(g)$，则理论上放热 16.1 kJ

D.理论上 1 mol CO_2 完全分解为 C(s)和$O_2(g)$ 吸收的能量约为 1 598.0 kJ

3.(1) $LiBH_4$ 是近年来常用的储氢材料。$2LiBH_4/MgH_2$ 体系放氢过程中的能量变化如图所示，则 $Mg(s)+2B(s)=\!=\!=MgB_2(s)$ $\Delta H=$_____。



(2)次氯酸钠氧化法可以制备 Na_2FeO_4。

已知：①$2H_2(g)+O_2(g)=\!=\!=2H_2O(l)$ $\Delta H=a$ kJ·mol^{-1}

②$NaClO(aq)+H_2(g)=\!=\!=NaCl(aq)+H_2O(l)$ $\Delta H=b$ kJ·mol^{-1}

③$4Fe(OH)_3(s)+3O_2(g)+8NaOH(aq)=\!=\!=4Na_2FeO_4(aq)+10H_2O(l)$ $\Delta H=c$ kJ·mol^{-1}

反应 $2Fe(OH)_3(s)+3NaClO(aq)+4NaOH(aq)=\!=\!=2Na_2FeO_4(aq)+3NaCl(aq)+5H_2O(l)$的 $\Delta H=$_____kJ·mol^{-1}。

解析：(1)根据图示可写出下列热化学方程式：①$2LiH(s)+2B(s)+3H_2(g)=\!=\!=2LiBH_4(s)$ $\Delta H=-200$ kJ·mol^{-1}；②$2LiH(s)+MgB_2(s)+4H_2(g)=\!=\!=2LiBH_4(s)+MgH_2(s)$ $\Delta H=-183$ kJ·mol^{-1}；③$Mg(s)+H_2(g)=\!=\!=MgH_2(s)$ $\Delta H=-76$ kJ·mol^{-1}；根据盖斯定律，由①−②+③可得 $Mg(s)+2B(s)=\!=\!=MgB_2(s)$ $\Delta H=(-200\ kJ\cdot mol^{-1})-(-183\ kJ\cdot mol^{-1})+(-76\ kJ\cdot mol^{-1})=-93\ kJ\cdot mol^{-1}$。(2)根据盖斯定律，由 $\frac{1}{2}\times③+3\times②-\frac{3}{2}\times①$ 得 $2Fe(OH)_3(s)+3NaClO(aq)+4NaOH(aq)=\!=\!=2Na_2FeO_4(aq)+3NaCl(aq)+5H_2O(l)$ $\Delta H=(-\frac{3}{2}a+3b+\frac{1}{2}c)$ kJ·mol^{-1}。

答案：(1)−93 kJ·mol^{-1}

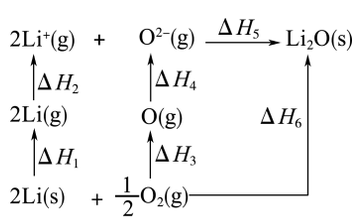
(2)$-\frac{3}{2}a+3b+\frac{1}{2}c$

课后素养评价（三） 反应热的计算

建议用时：30分钟

基础巩固

1.Li/Li_2O 体系的能量循环如图所示。下列说法正确的是（　　）



A.$\Delta H_3<0$

B.$\Delta H_3+\Delta H_4+\Delta H_5=\Delta H_6$

C.$\Delta H_6>\Delta H_5$

D.$\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3+\Delta H_4+\Delta H_5+\Delta H_6=0$

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

2.钛被称为“第三金属”，其制取原料为金红石(TiO_2)，制取步骤为

$TiO_2\longrightarrow TiCl_4\xrightarrow{镁,800\ ℃,Ar}Ti$

已知：①$C(s)+O_2(g)=\!=\!=CO_2(g)$ ΔH_1

②$2CO(g)+O_2(g)=\!=\!=2CO_2(g)$ ΔH_2

③$TiO_2(s)+2Cl_2(g)=\!=\!=TiCl_4(s)+O_2(g)$ ΔH_3

则反应 $TiO_2(s)+2Cl_2(g)+2C(s)=\!=\!=TiCl_4(s)+2CO(g)$的 ΔH 为（　　）

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

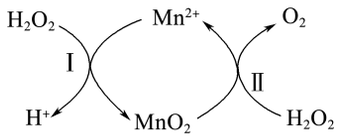
B.$\Delta H_3+2\Delta H_1+\Delta H_2$

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

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

C　**解析**：由③+①×2−②可得，$TiO_2(s)+2Cl_2(g)+2C(s)=\!=\!=TiCl_4(s)+2CO(g)$ $\Delta H=\Delta H_3+2\Delta H_1-\Delta H_2$。

3. Mn^{2+} 催化 H_2O_2 分解的反应为 $2H_2O_2(l)=\!=\!=2H_2O(l)+O_2(g)$ ΔH_1，其反应机理如下图所示。



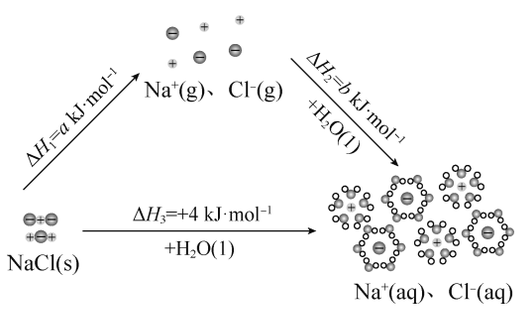
若反应Ⅱ的焓变为 ΔH_2，则反应Ⅰ的焓变 ΔH 为（反应Ⅰ、Ⅱ的化学方程式中化学计量数之比均为最简整数比）　（　　）

A.$\Delta H_1-\Delta H_2$　　B.$\Delta H_1+\Delta H_2$

C.$2\Delta H_1-\Delta H_2$　　D.$\Delta H_1-2\Delta H_2$

A　**解析**：由图可知反应过程为 $H_2O_2+Mn^{2+}=\!=\!=2H^++MnO_2$（Ⅰ）、$MnO_2+H_2O_2+2H^+=\!=\!=Mn^{2+}+2H_2O+O_2\uparrow$（Ⅱ），题给反应可由两个反应相加获得，有 $\Delta H_1=\Delta H+\Delta H_2$，$\Delta H=\Delta H_1-\Delta H_2$。

4.为理解离子化合物溶解过程中的能量变化，可设想 NaCl 固体溶于水的过程分两步实现，示意图如下。下列说法错误的是　（　　）



A.$a>b$

B.$4-b=a$

C.$NaCl(aq)+H_2O(l)=\!=\!=Na^+(aq)+Cl^-(aq)$　$\Delta H=+4\ kJ\cdot mol^{-1}$

D.溶解过程中的能量变化，与 NaCl 固体和 NaCl 溶液中粒子间作用力的强弱有关

C　**解析**：ΔH_1 为 $NaCl(s)=\!=\!=Na^+(g)+Cl^-(g)$ 的焓变吸热，$a>0$，ΔH_2 为 $Na^+(g)+Cl^-(g)=\!=\!=Na^+(aq)+Cl^-(aq)$ 的焓变放热，$b<0$，正数大于负数，A 正确；由盖斯定律，总反应焓变 $\Delta H_3=\Delta H_1+\Delta H_2$，即 $4=a+b$，故 $4-b=a$，B 正确；总反应为 $NaCl(s)=\!=\!=Na^+(aq)+Cl^-(aq)$　$\Delta H=+4\ kJ\cdot mol^{-1}$，C 错误；溶解过程中的能量变化取决于破坏 NaCl 固体中的离子键吸收的能量和形成水合离子水合释放的能量，与粒子间作用力强弱相关，D 正确。

5.已知：①$2H_2(g)+O_2(g)=\!=\!=2H_2O(g)$　$\Delta H_1=-483.6\ kJ\cdot mol^{-1}$

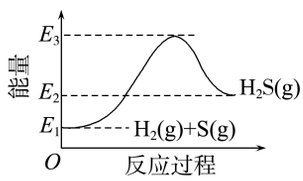
②$H_2(g)+S(g)=\!=\!=H_2S(g)$　$\Delta H_2=-20.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

下列判断一定正确的是　（　　）

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

B.由①、②知，$2H_2S(g)+O_2(g)=\!=\!=2S(g)+2H_2O(g)$　$\Delta H=-443.4\ kJ\cdot mol^{-1}$

C.反应②中的能量变化可用如图表示

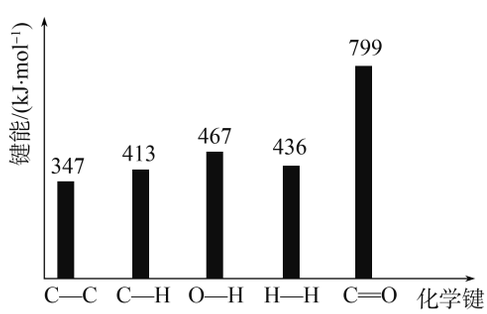


D.若反应②中改用固态硫，则放热大于 20.1 kJ

B　**解析**：反应①中生成 $H_2O(g)$，而氢气的燃烧热是指1 mol 氢气完全燃烧生成 $H_2O(l)$ 时所放出的热量，A 错误；根据盖斯定律，由①－②×2 可得 $2H_2S(g)+O_2(g)=\!=\!=2S(g)+2H_2O(g)$　$\Delta H=\Delta H_1-2\Delta H_2=(-483.6\ kJ\cdot mol^{-1})-(-20.1\ kJ\cdot mol^{-1})\times2=-443.4\ kJ\cdot mol^{-1}$，B 正确；反应②为放热反应，反应物具有的总能量高于生成物具有的总能量，C 错误；等质量的 S(g) 具有的能量高于 S(s) 具有的能量，则反应②中改用固态硫，放热小于 20.1 kJ，D 错误。

拓展提高

6.我国科学家开发新型催化剂实现 CO_2 催化还原制备丙烷，已知几种化学键的键能如图所示。下列说法错误的是　（　　）



A.CO_2 吸收能量后一定会发生化学键的断裂

B.断开 1 mol $CO_2(g)$ 中化学键所需的能量大于断开 1 mol $H_2O(g)$ 中化学键所需的能量

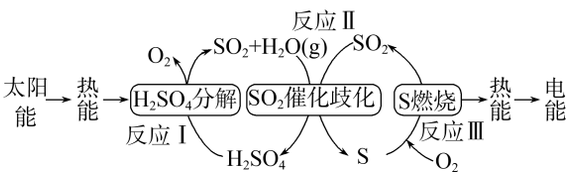
C.$2H(g)+O(g)\longrightarrow H_2O(g)$ 放出能量

D.$3CO_2(g)+10H_2(g)\rightleftharpoons C_3H_8(g)+6H_2O(g)$　$\Delta H=-448\ kJ\cdot mol^{-1}$

A　**解析**：CO_2 吸收能量后，若能量未达到化学键断裂所需的能量，不会发生化学键断裂，A 错误；1 mol CO_2 含 2 mol C=O，断开所需吸收能量为

2 mol×799 kJ·mol^{-1}=1 598 kJ，1 mol H_2O 含 2 mol O—H，断开所需吸收能量为 2 mol×467 kJ·mol^{-1}=934 kJ，1 598 kJ>934 kJ，B 正确；2H(g)+O(g)⟶H_2O(g)中形成 2 个 O—H，形成化学键会释放能量，C 正确；ΔH=反应物的总键能−生成物的总键能，$3CO_2(g)+10H_2(g)\rightleftharpoons C_3H_8(g)+6H_2O(g)$ $\Delta H=6E(C{=}O)+10E(H—H)-2E(C—C)-8E(C—H)-12E(O—H)$=6×799 kJ·mol^{-1}+10×436 kJ·mol^{-1}−2×347 kJ·mol^{-1}−8×413 kJ·mol^{-1}−12×467 kJ·mol^{-1}=−448 kJ·mol^{-1}，D 正确。

7. 研究人员提出利用含硫物质热化学循环实现太阳能的转化与存储，过程如下：



已知①反应Ⅰ：$2H_2SO_4(l)=2SO_2(g)+O_2(g)+2H_2O(l)$ $\Delta H_1=a$ kJ·mol^{-1}

②反应Ⅲ：$S(s)+O_2(g)=SO_2(g)$ $\Delta H_3=b$ kJ·mol^{-1}

下列说法错误的是 （ ）

A. 反应Ⅰ中反应物总能量小于生成物的总能量

B. 上述反应中至少涉及 4 种能量转化形式

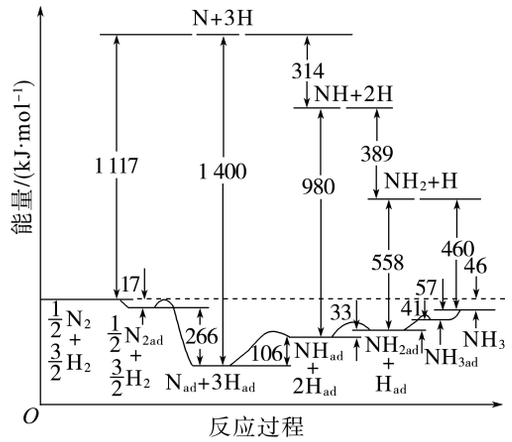
C. 用 S(g)代替反应Ⅲ中的 S(s)，反应的焓变为 ΔH_4，则 $\Delta H_3<\Delta H_4$

D. 反应Ⅱ的热化学方程式为 $3SO_2(g)+2H_2O(g)=2H_2SO_4(l)+S(s)$ $\Delta H_2=-(a+b)$ kJ·mol^{-1}

C **解析**：反应Ⅰ为在热能作用下的分解反应，所以反应Ⅰ为吸热反应，反应物总能量小于生成物的总能量，A 正确；太阳能转化为热能、热能转化为化学能、化学能转化为热能、热能转化为电能，至少涉及 4 种能量转化形式，B 正确；用 S(g)代替反应Ⅲ中 S(s)，则反应放出的热量更多，焓变为 ΔH_4，焓变为负值，则 $\Delta H_3>\Delta H_4$，C 错误；根据盖斯定律，由−反应Ⅰ−反应Ⅲ得到反应Ⅱ，$\Delta H_2=-\Delta H_1-\Delta H_3$，故反应Ⅱ的热化学方程式为 $3SO_2(g)+2H_2O(g)=2H_2SO_4(l)+S(s)$ $\Delta H_2=-(a+b)$ kJ·mol^{-1}，D 正确。

创新应用

8. N_2 和 H_2 在催化剂表面合成氨的相关能量变化与反应过程如图所示（其中吸附在催化剂表面上的物质用 ad 标注）：



(1) N_2 和 H_2 合成 NH_3(g)的热化学方程式为_____。

(2) 下列反应历程中，吸热的是_____（填字母序号）。

A. $\frac{1}{2}N_{2ad}+\frac{3}{2}H_2(g)\longrightarrow N_{ad}+3H_{ad}$

B. $N_{ad}+H_{ad}\longrightarrow NH_{ad}$

C. $NH_{2ad}+H_{ad}\longrightarrow NH_{3ad}$

D. $NH_{3ad}\longrightarrow NH_3(g)$

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

解析：(1) 根据图中信息可知，生成 1 mol NH_3 放出的热量为 46 kJ，则 N_2 和 H_2 合成 NH_3(g)的热化学方程式为 $\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)\rightleftharpoons NH_3(g)$ $\Delta H=-46$ kJ·mol^{-1}。(2) 根据图中信息可知，$\frac{1}{2}N_{2ad}+\frac{3}{2}H_2(g)\longrightarrow N_{ad}+3H_{ad}$ 是放热过程，$N_{ad}+H_{ad}\longrightarrow NH_{ad}$、$NH_{2ad}+H_{ad}\longrightarrow NH_{3ad}$、$NH_{3ad}\longrightarrow NH_3(g)$ 是吸热过程。(3) 根据图中信息可知，$NH_3(g)\longrightarrow\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)\longrightarrow N(g)+3H(g)$ 需要吸收能量 1 117 kJ+46 kJ=1 163 kJ，NH_3 中 N—H 的平均键能为 $\frac{1\,163}{3}$ kJ·mol$^{-1}\approx$387.7 kJ·mol^{-1}。

答案：(1) $\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)\rightleftharpoons NH_3(g)$ $\Delta H=-46$ kJ·mol^{-1} (2)BCD (3)387.7

★★★

迁·移·应·用

考点1　利用燃烧热计算反应热或书写热化学方程式

【教考衔接】

教材第一章第一节和第二节详细介绍了燃烧热和热化学方程式的书写。高考中高频考点主要集中在：已知燃烧热计算反应热或书写热化学方程式。

【典例示范】

【例1】(2023·海南卷)各相关物质的燃烧热如下表。下列热化学方程式正确的是　　(　　)

物质	$C_2H_6(g)$	$C_2H_4(g)$	$H_2(g)$
$\Delta H/(kJ\cdot mol^{-1})$	−1 559.8	−1 411	−285.8

A. $C_2H_4(g)+3O_2(g)=\!=\!=2CO_2(g)+2H_2O(g)$
$\Delta H=-1\ 411\ kJ\cdot mol^{-1}$

B. $C_2H_6(g)=\!=\!=C_2H_4(g)+H_2(g)$
$\Delta H=-137\ kJ\cdot mol^{-1}$

C. $H_2O(l)=\!=\!=O_2(g)+H_2(g)$
$\Delta H=+285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

D. $C_2H_6(g)+\frac{7}{2}O_2(g)=\!=\!=2CO_2(g)+3H_2O(l)$
$\Delta H=-1\ 559.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

D　**解析：** 在101 kPa时，1 mol纯物质完全燃烧生成指定产物所放出的热量称为燃烧热，表示三种物质的燃烧热的热化学方程式分别为①$C_2H_6(g)+\frac{7}{2}O_2(g)=\!=\!=2CO_2(g)+3H_2O(l)$　$\Delta H=-1\ 559.8\ kJ\cdot mol^{-1}$；②$C_2H_4(g)+3O_2(g)=\!=\!=2CO_2(g)+2H_2O(l)$　$\Delta H=-1\ 411\ kJ\cdot mol^{-1}$；③$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=H_2O(l)$　$\Delta H=-285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$。$H_2O$应该为液态，A错误；B项，根据盖斯定律，由①−②−③可得$C_2H_6(g)=\!=\!=C_2H_4(g)+H_2(g)$　$\Delta H=+137\ kJ\cdot mol^{-1}$，B错误；根据热化学方程式的意义可知，C错误，D正确。

【归纳总结】

(1)利用燃烧热计算反应的焓变：ΔH＝反应物的燃烧热与化学计量数的乘积的总和−生成物的燃烧热与化学计量数的乘积的总和。

(2)ΔH的符号与单位：放热反应的ΔH为负，吸热反应的ΔH为正；单位必须是“$kJ\cdot mol^{-1}$”，不能漏写“$\cdot mol^{-1}$”。

(3)书写热化学方程式的注意事项：反应物和生成物的状态(s、l、g、aq)必须标注，状态不同ΔH不同；化学计量数与ΔH成比例，化学计量数变化时ΔH同比例变化。

【针对训练】

1.(2025·全国卷节选)乙酸乙酯是一种应用广泛的有机化学品，可由乙酸和乙醇通过酯化反应制备。乙酸、乙醇和乙酸乙酯的燃烧热分别为$-874\ kJ\cdot mol^{-1}$、$-1\ 367\ kJ\cdot mol^{-1}$和$-2\ 238\ kJ\cdot mol^{-1}$，则酯化反应$CH_3COOH(l)+C_2H_5OH(l)=\!=\!=CH_3COOC_2H_5(l)+H_2O(l)$的$\Delta H=$_____$kJ\cdot mol^{-1}$。

解析： 乙酸、乙醇和乙酸乙酯的燃烧热分别为$-874\ kJ\cdot mol^{-1}$、$-1\ 367\ kJ\cdot mol^{-1}$和$-2\ 238\ kJ\cdot mol^{-1}$，则：

①$CH_3COOH(l)+2O_2(g)=\!=\!=2CO_2(g)+2H_2O(l)$　$\Delta H_1=-874\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$CH_3CH_2OH(l)+3O_2(g)=\!=\!=2CO_2(g)+3H_2O(l)$　$\Delta H_2=-1\ 367\ kJ\cdot mol^{-1}$

③$CH_3COOCH_2CH_3(l)+5O_2(g)=\!=\!=4CO_2(g)+4H_2O(l)$　$\Delta H_3=-2\ 238\ kJ\cdot mol^{-1}$

根据盖斯定律，由①+②−③得$CH_3COOH(l)+C_2H_5OH(l)=\!=\!=CH_3COOC_2H_5(l)+H_2O(l)$　$\Delta H=-874\ kJ\cdot mol^{-1}-1\ 367\ kJ\cdot mol^{-1}+2\ 238\ kJ\cdot mol^{-1}=-3\ kJ\cdot mol^{-1}$。

答案：−3

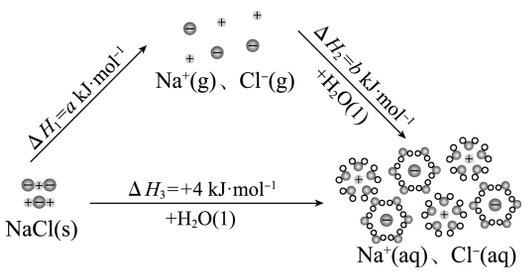
考点2　键能、能量与反应热的关系

【教考衔接】

教材第一章第一节详细介绍了能量与反应热的关系，从宏观和微观两个角度认识了化学反应中能量的变化。高考中高频考点主要集中在：利用能量（或相对能量）计算化学反应的反应热，解释化学反应的实质等。

【典例示范】

【例2】（2025·北京卷）为理解离子化合物溶解过程中的能量变化，可设想NaCl固体溶于水的过程分两步实现，示意图如下。



下列说法不正确的是　　（　　）

A.NaCl固体溶解是吸热过程

B.根据盖斯定律可知：$a+b=4$

C.根据各微粒的状态，可判断$a>0$，$b>0$

D.溶解过程中的能量变化，与NaCl固体和NaCl溶液中微粒间作用力的强弱有关

C　**解析**：由图可知，NaCl固体溶于水的过程分两步实现，第一步是NaCl固体变为Na^+和Cl^-，此过程离子键发生断裂，为吸热过程；第二步是Na^+和Cl^-与水结合形成水合钠离子和水合氯离子的过程，此过程为成键过程，为放热过程。由图可知，NaCl固体溶解过程的焓变为$\Delta H_3=+4$ kJ·mol^{-1}，为吸热过程，A正确；由图可知，NaCl固体溶于水的过程分两步实现，由盖斯定律可知$\Delta H_1+\Delta H_2=\Delta H_3$，即$a+b=4$，B正确；由分析可知，$a>0$，$b<0$，C错误；由分析可知，溶解过程的能量变化，与NaCl固体断键吸收的热量及Na^+和Cl^-水合过程放出的热量有关，即与NaCl固体和NaCl溶液中微粒间作用力的强弱有关，D正确。

【归纳总结】

物质的键能越大，能量越低，物质越稳定。

【针对训练】

2. 合成气（CO和H_2）是重要的工业原料气。合成气制备甲醇：$CO(g)+2H_2(g)\xlongequal{}CH_3OH(g)$。CO的结构式为C≡O，估算该反应的$\Delta H$需要_____（填数字）种化学键的键能数据。

解析：反应的焓变＝反应物的总键能－生成物的总键能，计算该反应的ΔH需C≡O、H—H、C—O、C—H、O—H，共5种化学键的键能数据。

答案：5

3. 氮是自然界中的重要元素之一，研究氮及其化合物的性质以及氮的循环利用对解决环境和能源问题都具有重要意义。

已知：1 mol物质中的化学键断裂时所需能量如下表。

物质	$N_2(g)$	$O_2(g)$	NO(g)
能量/kJ	945	498	631

恒温下，将1 mol空气（N_2和O_2的体积分数分别为78%和21%，其余为惰性组分）置于容积为V L的恒容密闭容器中，假设体系中只存在如下两个反应：

ⅰ　$N_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2NO(g)$　K_1　ΔH_1

ⅱ　$2NO(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$　K_2　$\Delta H_2=-114$ kJ·mol^{-1}

则$\Delta H_1=$_____kJ·mol^{-1}。

解析：ΔH_1＝反应物总键能－生成物总键能＝(945 kJ·mol^{-1}+498 kJ·mol^{-1})－2×631 kJ·mol^{-1}＝+181 kJ·mol^{-1}。

答案：181

考点3　盖斯定律及其应用

【教考衔接】

教材第一章第二节详细介绍了盖斯定律及其应用。高考中高频考点主要集中在：根据盖斯定律书写热化学方程式或计算反应热，试题多以化工生产中的实际反应为素材，以生产情境和学术探索情境为主，体现化学在生产生活中的应用。

【典例示范】

【例3】（1）（2025·安徽卷节选）甲酸分解可获得超高纯度的CO。甲酸有两种可能的分解方式：

①$HCOOH(g)\xlongequal{}CO(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_1=+26.3$ kJ·mol^{-1}

②$HCOOH(g)\xlongequal{}CO_2(g)+H_2(g)$　$\Delta H_2=-14.9$ kJ·mol^{-1}

反应$CO(g)+H_2O(g)\xlongequal{}CO_2(g)+H_2(g)$的$\Delta H=$_____kJ·mol^{-1}。

（2）（2025·湖北卷节选）$CaH_2(s)$粉末可在较低温度下还原$Fe_2O_3(s)$。已知一定温度下可发生下列反应：

①$CaH_2(s)+6Fe_2O_3(s)\xlongequal{}Ca(OH)_2(s)+4Fe_3O_4(s)$　$\Delta H_1=m$ kJ·mol^{-1}

②$2CaH_2(s)+Fe_3O_4(s)\xlongequal{}2Ca(OH)_2(s)+3Fe(s)$　$\Delta H_2=n$ kJ·mol^{-1}

则$3CaH_2(s)+2Fe_2O_3(s)\xlongequal{}3Ca(OH)_2(s)+4Fe(s)$的$\Delta H_3=$_____kJ·mol^{-1}（用含$m$和$n$的代数式表示）。

（3）（2025·广东卷节选）以$TiCl_4$为原料可制备$TiCl_3$。将5.0 mol $TiCl_4$与10.0 mol Ti放入容积为

V_0 L 的恒容密闭容器中，反应体系存在下列过程。

编号	过程	ΔH
(a)	$Ti(s)+TiCl_4(g)\rightleftharpoons 2TiCl_2(s)$	ΔH_1
(b)	$TiCl_2(s)+TiCl_4(g)\rightleftharpoons 2TiCl_3(g)$	$+200.1\ kJ\cdot mol^{-1}$
(c)	$Ti(s)+3TiCl_4(g)\rightleftharpoons 4TiCl_3(g)$	$+132.4\ kJ\cdot mol^{-1}$
(d)	$TiCl_3(g)\rightleftharpoons TiCl_3(s)$	ΔH_2

$\Delta H_1=$_____ $kJ\cdot mol^{-1}$。

(4)(2025·山东卷节选)利用 CaS 循环再生可将燃煤尾气中的 SO_2 转化为单质硫，涉及的主要反应如下：

Ⅰ.$CaS(s)+2SO_2(g)\rightleftharpoons CaSO_4(s)+S_2(g)$　ΔH_1

Ⅱ.$CaSO_4(s)+4H_2(g)\rightleftharpoons CaS(s)+4H_2O(g)$　ΔH_2

Ⅲ.$SO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons H_2S(g)+2H_2O(g)$　ΔH_3

则反应 $4H_2(g)+2SO_2(g)\rightleftharpoons 4H_2O(g)+S_2(g)$ 的焓变 $\Delta H=$_____（用含 ΔH_1、ΔH_2 的代数式表示）。

解析：(1)由盖斯定律，②－①可以得到目标反应，则 $\Delta H=\Delta H_2-\Delta H_1=-14.9\ kJ\cdot mol^{-1}-26.3\ kJ\cdot mol^{-1}=-41.2\ kJ\cdot mol^{-1}$。(2)根据盖斯定律可知：$\frac{1}{3}\times$①$+\frac{4}{3}\times$②得到反应③，则 $\Delta H_3=\frac{1}{3}\times m\ kJ\cdot mol^{-1}+\frac{4}{3}\times n\ kJ\cdot mol^{-1}=\frac{m+4n}{3}\ kJ\cdot mol^{-1}$。(3)由盖斯定律可知，(c)－2(b)＝(a)，故 $\Delta H_1=+132.4\ kJ\cdot mol^{-1}-2\times 200.1\ kJ\cdot mol^{-1}=-267.8\ kJ\cdot mol^{-1}$。(4)根据盖斯定律，由Ⅰ＋Ⅱ可得 $4H_2(g)+2SO_2(g)\rightleftharpoons 4H_2O(g)+S_2(g)$　$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2$。

答案：(1)－41.2　(2)$\frac{m+4n}{3}$　(3)－267.8　(4)$\Delta H_1+\Delta H_2$

【易错警示】

利用盖斯定律叠加热化学方程式时，容易忽略反应的“＋”“－”关系，或漏乘、错乘化学计量数，导致最终 ΔH 计算错误。

【针对训练】

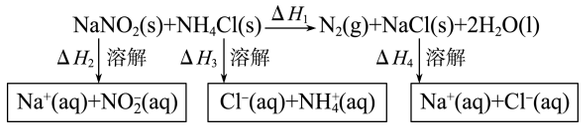
4.(1)(2024·辽宁卷节选)为实现氯资源循环利用，工业上采用 RuO_2 催化氧化法处理 HCl 废气：$2HCl(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons Cl_2(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_1=-57.2\ kJ\cdot mol^{-1}$。结合以下信息，可知 H_2 的燃烧热 $\Delta H=$_____ $kJ\cdot mol^{-1}$。

$H_2O(l)=H_2O(g)$　$\Delta H_2=+44.0\ kJ\cdot mol^{-1}$

$H_2(g)+Cl_2(g)=2HCl(g)$　$\Delta H_3=-184.6\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2)反应 a：$NO_2^-(aq)+NH_4^+(aq)=N_2(g)+2H_2O(l)$

已知：



则反应 a 的 $\Delta H=$_____。

解析：(1)表示氢气燃烧热的热化学方程式为④$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$　ΔH，将已知反应依次编号：①$2HCl(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons Cl_2(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_1=-57.2\ kJ\cdot mol^{-1}$，②$H_2O(l)=H_2O(g)$　$\Delta H_2=+44.0\ kJ\cdot mol^{-1}$，③$H_2(g)+Cl_2(g)=2HCl(g)$　$\Delta H_3=-184.6\ kJ\cdot mol^{-1}$，则④＝①＋③－②，因此氢气的燃烧热 $\Delta H=-57.2\ kJ\cdot mol^{-1}-184.6\ kJ\cdot mol^{-1}-44\ kJ\cdot mol^{-1}=-285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$。(2)

Ⅰ.$NaNO_2(s)+NH_4Cl(s)=N_2(g)+NaCl(s)+2H_2O(l)$　ΔH_1；

Ⅱ.$NaNO_2(s)=Na^+(aq)+NO_2^-(aq)$　ΔH_2；

Ⅲ.$NH_4Cl(s)=Cl^-(aq)+NH_4^+(aq)$　ΔH_3；

Ⅳ.$NaCl(s)=Na^+(aq)+Cl^-(aq)$　ΔH_4；由盖斯定律可知，目标反应 $NO_2^-(aq)+NH_4^+(aq)=N_2(g)+2H_2O(l)$ 可由Ⅰ－Ⅱ－Ⅲ＋Ⅳ得到，故反应 a 的 $\Delta H=\Delta H_1-\Delta H_2-\Delta H_3+\Delta H_4$。

答案：(1)285.8　(2)$\Delta H_1-\Delta H_2-\Delta H_3+\Delta H_4$

5.(2025·重庆卷)肼(N_2H_4)与氧化剂剧烈反应，释放大量的热量，可作火箭燃料。已知下列反应：

①$2NH_3(g)+3N_2O(g)=4N_2(g)+3H_2O(l)$　$\Delta H_1=a\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$N_2O(g)+3H_2(g)=N_2H_4(l)+H_2O(l)$　$\Delta H_2=b\ kJ\cdot mol^{-1}$

③$N_2H_4(l)+9H_2(g)+4O_2(g)=2NH_3(g)+8H_2O(l)$　$\Delta H_3=c\ kJ\cdot mol^{-1}$

则反应 $N_2H_4(l)+O_2(g)=N_2(g)+2H_2O(l)$ 的 ΔH 为　(　)

A.$\frac{1}{4}(a+3b-c)kJ\cdot mol^{-1}$

B.$\frac{1}{4}(a-3b+c)kJ\cdot mol^{-1}$

C.$(a-3b+c)kJ\cdot mol^{-1}$

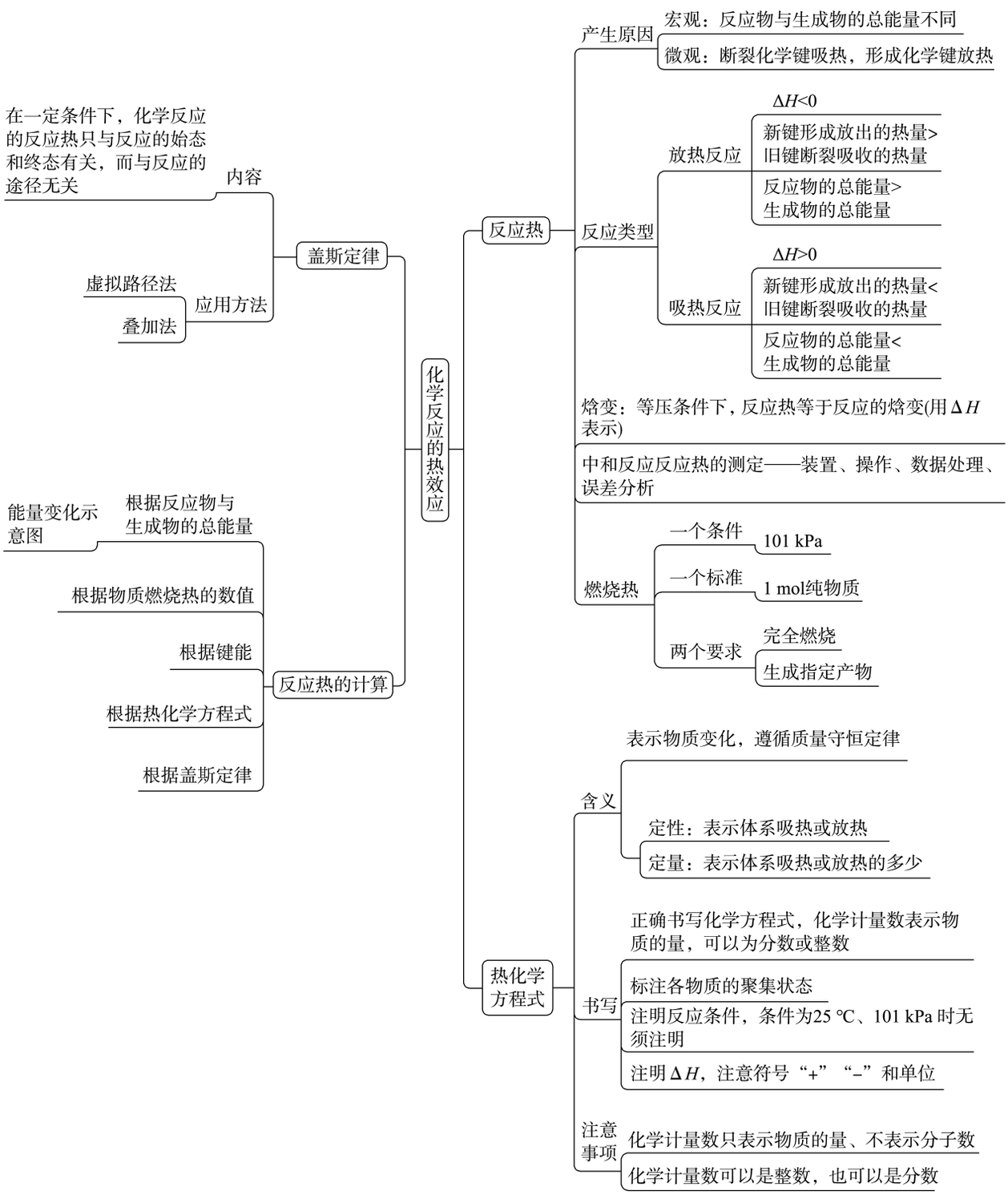
D.$(a+3b-c)kJ\cdot mol^{-1}$

B　**解析**：根据盖斯定律，由$\frac{1}{4}$(①－3×②＋③)，可得目标反应，所以，ΔH 应为$\frac{1}{4}(a-3b+c)kJ\cdot mol^{-1}$。

★★★

重 · 构 · 拓 · 展

多维体系构建


化学反应的热效应
反应热
产生原因
宏观：反应物与生成物的总能量不同
微观：断裂化学键吸热，形成化学键放热
反应类型
放热反应
ΔH<0
新键形成放出的热量>旧键断裂吸收的热量
反应物的总能量>生成物的总能量
吸热反应
ΔH>0
新键形成放出的热量<旧键断裂吸收的热量
反应物的总能量<生成物的总能量
焓变：等压条件下，反应热等于反应的焓变(用ΔH表示)
中和反应反应热的测定——装置、操作、数据处理、误差分析
燃烧热
一个条件
101 kPa
一个标准
1 mol纯物质
两个要求
完全燃烧
生成指定产物
热化学方程式
含义
表示物质变化，遵循质量守恒定律
定性：表示体系吸热或放热
定量：表示体系吸热或放热的多少
书写
正确书写化学方程式，化学计量数表示物质的量，可以为分数或整数
标注各物质的聚集状态
注明反应条件，条件为25 ℃、101 kPa时无须注明
注明ΔH，注意符号“+”“-”和单位
注意事项
化学计量数只表示物质的量、不表示分子数
化学计量数可以是整数，也可以是分数
盖斯定律
内容
在一定条件下，化学反应的反应热只与反应的始态和终态有关，而与反应的途径无关
应用方法
虚拟路径法
叠加法
反应热的计算
根据反应物与生成物的总能量
能量变化示意图
根据物质燃烧热的数值
根据键能
根据热化学方程式
根据盖斯定律

单元测试卷(一)

(考查范围:第一章　时间:75 分钟　分值:100 分)

一、选择题:本题共 15 小题,每小题 3 分,共 45 分。每小题只有一个选项符合题目要求。

1.下列说法正确的是　(　　)

A.在化学反应过程中,发生物质变化的同时不一定发生能量变化

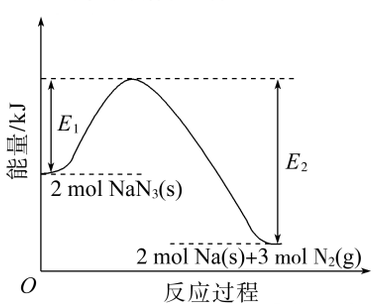
B.形成生成物的全部化学键所释放的能量大于破坏反应物的全部化学键所吸收的能量时,反应为吸热反应

C.生成物的总焓大于反应物的总焓时,反应吸热,$\Delta H>0$

D.ΔH 的大小与热化学方程式的化学计量数无关

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

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



A.NaN_3 属于离子化合物

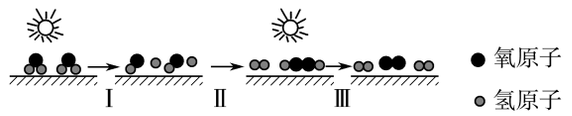
B.NaN_3 的分解反应属于放热反应

C.反应 $2NaN_3(s)\xlongequal{}2Na(s)+3N_2(g)$ 的 $\Delta H=(E_2-E_1)\ kJ\cdot mol^{-1}$

D.NaN_3 作为安全气囊的气体发生剂,具有产气快、产气量大等优点

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

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



A.与电解相比,光解水过程中消耗的能量较少

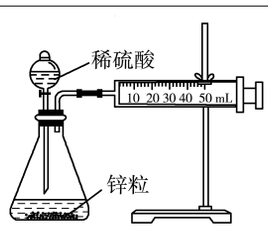
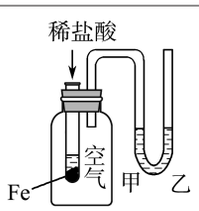
B.过程Ⅰ、Ⅱ都要吸收能量

C.催化剂能减小水分解反应的焓变

D.利用膜分离技术分离氢气和氧气具有良好的应用前景

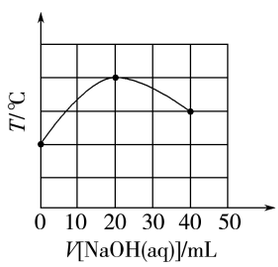
D　**解析**:光解过程中是水分解生成氢气和氧气,反应的始态和终态与电解水相同,所以消耗的能量相同,A 错误;Ⅰ为断键过程,吸收能量;Ⅱ为成键过程,放出能量,B 错误;催化剂只能降低反应的活化能,不能改变反应物、生成物的能量,因此不能改变水分解反应的焓变,C 错误;利用膜分离技术分离氢气和氧气不需要浪费电力资源,所以具有良好的应用前景,D 正确。

4.下列实验现象不能充分说明相应的化学反应是放热反应的是　(　　)

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

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

5. 在一绝热体系中，向20 mL 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4溶液中滴加c mol·L^{-1} NaOH溶液，溶液温度(T)与加入NaOH溶液体积(V)的关系如图所示。下列推断正确的是　(　　)



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

A　**解析**：随着反应的发生，放出的热量逐渐增多，当H_2SO_4和NaOH恰好完全反应时放出的热量最多，溶液温度最高，继续滴加NaOH溶液，多余的NaOH溶液会吸收部分热量，使溶液温度降低。由图可知，V[NaOH(aq)]=20 mL时溶液温度最高，说明此时H_2SO_4和NaOH恰好完全反应，所用两溶液的体积相等，由反应$H_2SO_4+2NaOH=Na_2SO_4+2H_2O$可推知，$c$(NaOH)=2$c$($H_2SO_4$)，即$c=0.2$，A项正确。

6. 已知下列一组热化学方程式：

①$2C_2H_2(g)+5O_2(g)=4CO_2(g)+2H_2O(g)$　$\Delta H_1=a$ kJ·mol^{-1}

②$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)=2CO_2(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_2=b$ kJ·mol^{-1}

③$2C_2H_2(g)+5O_2(g)=4CO_2(g)+2H_2O(l)$　$\Delta H_3=c$ kJ·mol^{-1}

④$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)=2CO_2(g)+H_2O(l)$　$\Delta H_4=d$ kJ·mol^{-1}

下列说法正确的是　(　　)

A.$a>b$

B.$a<c$

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

D.④是表示乙炔燃烧热的热化学方程式

D　**解析**：乙炔燃烧是放热反应，2 mol乙炔燃烧放出的热量比1 mol乙炔燃烧放出的热量多，放出热量越多，焓变越小，即$b>a$，故A错误；气态水变为液态水要放出热量，因此生成液态水放出的热量多，焓变反而越小，即$c<a$，故B错误；热量变化应该是$c-a=2(d-b)$，故C错误；④是表示乙炔燃烧热的热化学方程式，故D正确。

7. 肼(N_2H_4)在不同条件下分解产物不同，200 ℃时在Cu表面分解的机理如图1所示。

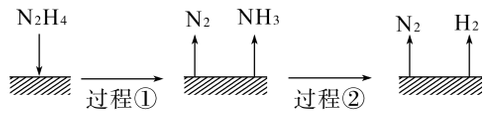


图1

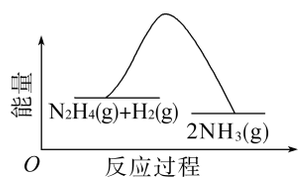


图2

已知200 ℃时：

反应Ⅰ：$3N_2H_4(g)=N_2(g)+4NH_3(g)$　$\Delta H_1=-32.9$ kJ·mol^{-1}

反应Ⅱ：$N_2H_4(g)+H_2(g)=2NH_3(g)$　$\Delta H_2=-41.8$ kJ·mol^{-1}

下列说法不正确的是　(　　)

A.图1所示过程①是放热反应、②是吸热反应

B.反应Ⅱ的能量变化示意图如图2所示

C.200 ℃时，肼分解生成N_2和H_2的热化学方程式为$N_2H_4(g)=N_2(g)+2H_2(g)$　$\Delta H=-50.7$ kJ·mol^{-1}

D.断开3 mol $N_2H_4(g)$中的化学键吸收的能量小于形成1 mol $N_2(g)$和4 mol $NH_3(g)$中的化学键释放的能量

C　**解析**：图1所示过程①发生的是反应Ⅰ，为放热反应，过程②是NH_3的分解反应，是吸热反应，A正确；图2所示为反应Ⅱ的能量变化示意图，B正确；根据盖斯定律，由Ⅰ$-2\times$Ⅱ得$N_2H_4(g)=N_2(g)+2H_2(g)$　$\Delta H=+50.7$ kJ·mol^{-1}，C错误；由于反应Ⅰ为放热反应，因此断开3 mol $N_2H_4(g)$中的化学键吸收的能量小于形成1 mol $N_2(g)$和4 mol $NH_3(g)$中的化学键释放的能量，D正确。

8. 下列分析正确的是　(　　)

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

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

C.干燥的碘粉与铝粉混合无明显现象，滴上一滴水会出现紫色的碘蒸气，最后得到白色 AlI_3，说明碘和铝发生的反应是放热反应

D.精确实验测得 H_2O 在常温下也能微弱电离：$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$，该过程是放热过程

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

9.已知一些烷烃的燃烧热如表所示。下列说法正确的是　（　　）

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

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

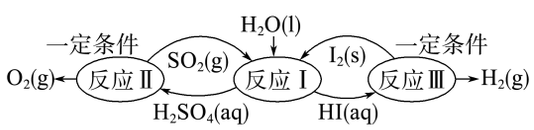
B.乙烷燃烧的热化学方程式为 $C_2H_6(g)+\frac{7}{2}O_2(g)=2CO_2(g)+3H_2O(g)\quad \Delta H=-1\ 559.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

C.等质量的三种烷烃完全燃烧，丙烷放出的热量最多

D.88 g 丙烷完全燃烧生成液态水放出 4 443 kJ 热量

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

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



A.设计该循环是为了制取能源气体 O_2

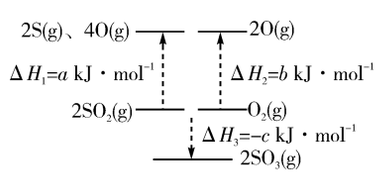
B.整个循环过程中产生 1 mol O_2 的同时产生 44.8 L H_2

C.若反应Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的焓变分别为 ΔH_1、ΔH_2、ΔH_3，则 $2\Delta H_1+\Delta H_2+2\Delta H_3>0$

D.该制氢方法生成 1 mol $H_2(g)$ 的 ΔH 比电解水生成 1 mol $H_2(g)$ 的 ΔH 小

C　**解析**：根据图可知，反应Ⅰ为 $SO_2+I_2+2H_2O=H_2SO_4+2HI$，反应Ⅱ为 $2H_2SO_4 \xlongequal{\text{一定条件}} 2SO_2\uparrow+O_2\uparrow+2H_2O$，反应Ⅲ为 $2HI \xlongequal{\text{一定条件}} H_2\uparrow+I_2\downarrow$。设计该循环是为了制取能源气体 H_2，A 项错误；该循环的总反应为 $2H_2O=2H_2\uparrow+O_2\uparrow$，生成 1 mol O_2 的同时产生 2 mol H_2，但题给 H_2 所处的状况未知，无法计算 H_2 的体积，B 项错误；根据盖斯定律可知 $2H_2O(l)=2H_2(g)+O_2(g)\quad \Delta H=2\Delta H_1+\Delta H_2+2\Delta H_3$，因为该反应为吸热反应，则 $2\Delta H_1+\Delta H_2+2\Delta H_3>0$，C 项正确；在给定条件下，化学反应的 ΔH 只与反应体系的始态和终态有关，故该制氢方法生成 1 mol $H_2(g)$ 的 ΔH 与电解水生成 1 mol $H_2(g)$ 的 ΔH 相等，D 项错误。

11.SO_2 的催化氧化反应是合成硫酸的重要步骤，如图是该反应的能量变化示意图。已知：$SO_3(g)+H_2O(l)=H_2SO_4(aq)\quad \Delta H_4=-d\ kJ\cdot mol^{-1}$，且 a、b、c、d 均为正值。下列说法错误的是　（　　）



A.SO_2 的催化氧化反应的热化学方程式为 $2SO_2(g)+O_2(g)=2SO_3(g)\quad \Delta H_3=-c\ kJ\cdot mol^{-1}$

B.$2SO_2(g)+O_2(g)=2SO_3(s)$ 的 $\Delta H<\Delta H_3$

C.由 S(g)和 O(g)形成 1 mol $SO_3(g)$ 中所含化学键放出的能量为 $\frac{a+b+c}{2}$ kJ

D.$2SO_2(g)+O_2(g)+2H_2O(l)=2H_2SO_4(aq)\quad \Delta H=-(c+d)\ kJ\cdot mol^{-1}$

D　**解析**：由能量变化示意图可知 SO_2 的催化氧化反应的热化学方程式为 $2SO_2(g)+O_2(g)=2SO_3(g)\quad \Delta H_3=-c\ kJ\cdot mol^{-1}$，A 项正确；由于凝华放热，则 $2SO_2(g)+O_2(g)=2SO_3(s)$ 的 $\Delta H<\Delta H_3$，B 项正确；由盖斯定律可知 $S(g)+3O(g)=SO_3(g)$ 的 $\Delta H=\frac{\Delta H_1+\Delta H_2-\Delta H_3}{2}=\frac{a+b+c}{2}\ kJ\cdot mol^{-1}$，则 S(g)和 O(g)形成 1 mol $SO_3(g)$ 中所含化学键放出的能量为 $\frac{a+b+c}{2}$ kJ，

C项正确；由盖斯定律可得 $2SO_2(g)+O_2(g)+2H_2O(l)=2H_2SO_4(aq)$ $\Delta H=-(c+2d)$ kJ·mol^{-1}，D项错误。

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

A. $H_2O(g)=H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ $\Delta H=-241.8$ kJ·mol^{-1}

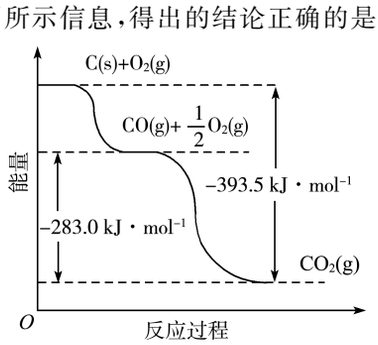
B. $2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(l)$ $\Delta H=-483.6$ kJ·mol^{-1}

C. $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g)$ $\Delta H=+241.8$ kJ·mol^{-1}

D. $2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(g)$ $\Delta H=-483.6$ kJ·mol^{-1}

D　**解析**：水分解吸热，1 mol水蒸气分解吸收241.8 kJ热量，$H_2O(g)=H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ $\Delta H=+241.8$ kJ·mol^{-1}，A项错误；2 mol氢气燃烧生成气态水放出的热量为483.6 kJ，$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(g)$ $\Delta H=-483.6$ kJ·mol^{-1}，B项错误，D项正确；放热反应的焓变为负值，$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g)$ $\Delta H=-241.8$ kJ·mol^{-1}，C项错误。

13. 根据如图所示信息，得出的结论正确的是（　　）



A. 48 g C完全燃烧放出的热量为1 574 kJ·mol^{-1}

B. $2C(s)+O_2(g)=2CO(g)$ $\Delta H=-221.0$ kJ·mol^{-1}

C. $2CO_2(g)=2CO(g)+O_2(g)$ $\Delta H=+283.0$ kJ·mol^{-1}

D. $C(s)+O_2(g)=CO_2(s)$ $\Delta H=-393.5$ kJ·mol^{-1}

B　**解析**：A项，根据图示可知，1 mol C完全燃烧放出的热量是393.5 kJ，即48 g C(也就是4 mol C)完全燃烧放出的热量为393.5 kJ·mol$^{-1}\times4$ mol=1 574 kJ，错误；B项，1 mol C燃烧变为CO，放出的热量为393.5 kJ−283.0 kJ=110.5 kJ，则2 mol C燃烧变为CO放出的热量是110.5 kJ×2=221.0 kJ，所以热化学方程式为 $2C(s)+O_2(g)=2CO(g)$ $\Delta H=-221.0$ kJ·mol^{-1}，正确；C项，根据图示可知，1 mol $CO_2(g)$的能量比1 mol $CO(g)$和$\frac{1}{2}$ mol $O_2(g)$的能量总和少283.0 kJ，则 $2CO_2(g)=2CO(g)+O_2(g)$ $\Delta H=+566.0$ kJ·mol^{-1}，错误；D项，1 mol固体C完全燃烧产生1 mol CO_2气体，放出的热量是393.5 kJ，由于物质在固态时含有的能量比气态时低，所以产生1 mol固态CO_2放出的热量要比393.5 kJ多，因此该热化学方程式书写有误，错误。

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

已知25 ℃、101 kPa时：

① $4Fe(s)+3O_2(g)=2Fe_2O_3(s)$ $\Delta H=-1\ 648$ kJ·mol^{-1}

② $C(s)+O_2(g)=CO_2(g)$ $\Delta H=-393$ kJ·mol^{-1}

③ $2Fe(s)+2C(s)+3O_2(g)=2FeCO_3(s)$ $\Delta H=-1\ 480$ kJ·mol^{-1}

则$FeCO_3$在空气中加热生成Fe_2O_3的热化学方程式是（　　）

A. $4FeCO_3(s)+O_2(g)=2Fe_2O_3(s)+4CO_2(g)$ $\Delta H=+260$ kJ·mol^{-1}

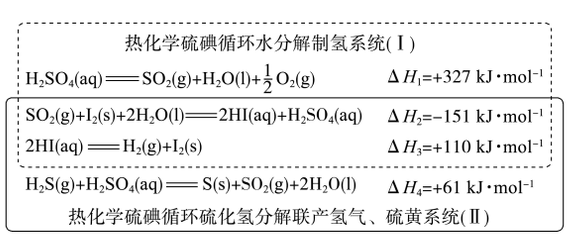
B. $2FeCO_3(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=Fe_2O_3(s)+2CO_2(g)$ $\Delta H=+130$ kJ·mol^{-1}

C. $4FeCO_3(s)+O_2(g)=2Fe_2O_3(s)+4CO_2(g)$ $\Delta H=-130$ kJ·mol^{-1}

D. $4FeCO_3(s)+O_2(g)=2Fe_2O_3(s)+4CO_2(g)$ $\Delta H=-260$ kJ·mol^{-1}

D　**解析**：根据盖斯定律，由①+4×②−2×③可得 $4FeCO_3(s)+O_2(g)=2Fe_2O_3(s)+4CO_2(g)$ ΔH，其反应热$\Delta H=-1\ 648$ kJ·mol$^{-1}+4\times(-393$ kJ·mol$^{-1})-2\times(-1\ 480$ kJ·mol$^{-1})=-260$ kJ·mol^{-1}。

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



下列说法不正确的是　　(　　)

A.通过计算,可知系统(Ⅰ)制氢的热化学方程式为 $H_2O(l)\xlongequal{}H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\quad \Delta H=+286\ kJ\cdot mol^{-1}$

B.通过计算,可知系统(Ⅱ)制氢的热化学方程式为 $H_2S(g)\xlongequal{}H_2(g)+S(s)\quad \Delta H=+20\ kJ\cdot mol^{-1}$

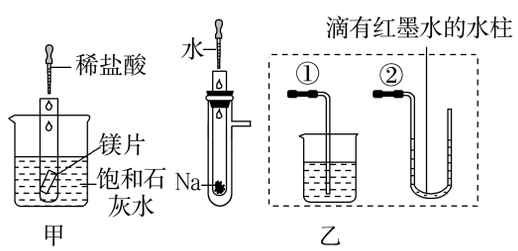
C.若反应 $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}H_2O(g)\quad \Delta H=-a\ kJ\cdot mol^{-1}$,则 $a>286$

D.制得等量 H_2 所需能量较少的是系统(Ⅱ)

C　**解析**:将图中的四个热化学方程式依次记为①、②、③、④,根据盖斯定律,由①+②+③可得系统(Ⅰ)制氢的热化学方程式为 $H_2O(l)\xlongequal{}H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\quad \Delta H=(327-151+110)\ kJ\cdot mol^{-1}=+286\ kJ\cdot mol^{-1}$,A项正确;根据盖斯定律,由②+③+④可得系统(Ⅱ)制氢的热化学方程式为 $H_2S(g)\xlongequal{}H_2(g)+S(s)\quad \Delta H=(-151+110+61)\ kJ\cdot mol^{-1}=+20\ kJ\cdot mol^{-1}$,B项正确;$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}H_2O(l)\quad \Delta H=-286\ kJ\cdot mol^{-1}$,液态水转化为水蒸气要吸收热量,则 $a<286$,C项错误;从热化学方程式可以看出,系统(Ⅱ)制备1 mol H_2 需要消耗20 kJ能量,而系统(Ⅰ)制备1 mol H_2 需要消耗286 kJ能量,即系统(Ⅱ)消耗的能量较少,D项正确。

二、非选择题:本题共4小题,共55分。

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





(1)观察到甲装置中的实验现象是_____;产生该现象的原因是_____。

(2)将乙装置中外层具支试管的支管与虚线框内的①连接,实验现象是_____;支管与②连接,实验现象是_____。钠与水的总能量_____(填"大于"或"小于")生成物的能量。

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

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

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

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

(3)水与生石灰反应放热,温度升高,水被蒸发,无水硫酸铜白色粉末遇水变蓝

(4)低于　化学反应　热能

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

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

(2)借鉴(1)的方法,甲同学测量放热反应 $Fe(s)+CuSO_4(aq)\xlongequal{}Cu(s)+FeSO_4(aq)$ 的焓变 ΔH(忽略温度对焓变的影响,下同)。实验结果见下表。

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

①温度：b_____（填“>”“<”或“=”）c。

②$\Delta H=$_____（选择表中一组数据计算）。结果表明，该方法可行。

(3)乙同学也借鉴(1)的方法，测量反应 A：$Fe(s)+Fe_2(SO_4)_3(aq)\xlongequal{}3FeSO_4(aq)$的焓变。

查阅资料：配制 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液时需加入酸。

提出猜想：铁粉与 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液混合，在反应 A 进行的过程中，可能存在铁粉和酸的反应。

验证猜想：用 pH 试纸测得 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液的 pH 不大于 1；向少量 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中加入铁粉，溶液颜色变浅的同时有气泡冒出，说明存在反应 A 和_____（用离子方程式表示）。

实验小结：猜想成立，不能直接测反应 A 的焓变。

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

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

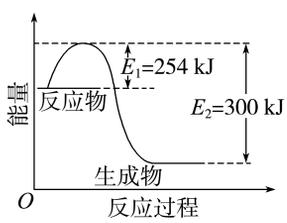
解析：(1)由 $Q=c\rho V_{总}\Delta T$ 可得 $Q=4.18\ J\cdot g^{-1}\cdot℃^{-1}\times1.0\ g\cdot mL^{-1}\times(50\ mL+50\ mL)\times(T_1℃-T_0℃)=418(T_1-T_0)\ J$。(2)① 100 mL 0.2 mol·$L^{-1}$ $CuSO_4$ 溶液中 $n(CuSO_4)=0.02\ mol$，1.20 g 铁粉和 0.56 g 铁粉的物质的量分别为 0.021 mol、0.01 mol，实验ⅰ中有 0.02 mol $CuSO_4$ 发生反应，实验ⅱ中 0.01 mol 铁粉只能与 0.01 mol $CuSO_4$ 发生反应，实验ⅰ放出的热量多，则 $b>c$。② 若按实验ⅰ进行计算，$\Delta H=-\frac{4.18\times1.0\times100\times(b-a)}{1\ 000\times0.02}\ kJ\cdot mol^{-1}=-20.9(b-a)\ kJ\cdot mol^{-1}$；若按实验ⅱ进行计算，$\Delta H=-\frac{4.18\times1.0\times100\times(c-a)}{1\ 000\times0.01}\ kJ\cdot mol^{-1}=-41.8(c-a)\ kJ\cdot mol^{-1}$。(3)用 pH 试纸测得 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液的 pH 不大于 1，说明溶液呈强酸性，向少量 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中加入铁粉，溶液颜色变浅的同时有气泡即 H_2 产生，反应的离子方程式为 $Fe+2H^+\xlongequal{}Fe^{2+}+H_2\uparrow$；乙同学根据相关原理，重新设计优化的实验方案重点为如何防止 Fe 与酸反应产生影响，可以借助盖斯定律，设计分步反应来实现 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液与 Fe 的反应，可将一定量的铜粉加入一定浓度的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中反应，测量反应热，计算得到反应 $Cu(s)+Fe_2(SO_4)_3(aq)\xlongequal{}2FeSO_4(aq)+CuSO_4(aq)$ 的焓变 ΔH_1；根据(2)中实验计算得到反应 $Fe(s)+CuSO_4(aq)\xlongequal{}Cu(s)+FeSO_4(aq)$ 的焓变 ΔH_2，根据盖斯定律计算得到反应 $Fe(s)+Fe_2(SO_4)_3(aq)\xlongequal{}3FeSO_4(aq)$ 的焓变为 $\Delta H_1+\Delta H_2$。

答案：(1)$418(T_1-T_0)$

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

(3)$Fe+2H^+\xlongequal{}Fe^{2+}+H_2\uparrow$ 将一定量的铜粉加入一定浓度的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中反应，测量反应热，计算得到反应 $Cu(s)+Fe_2(SO_4)_3(aq)\xlongequal{}2FeSO_4(aq)+CuSO_4(aq)$ 的焓变 ΔH_1；根据(2)中实验计算得到反应 $Fe(s)+CuSO_4(aq)\xlongequal{}Cu(s)+FeSO_4(aq)$ 的焓变 ΔH_2，根据盖斯定律计算得到反应 $Fe(s)+Fe_2(SO_4)_3(aq)\xlongequal{}3FeSO_4(aq)$ 的焓变为 $\Delta H_1+\Delta H_2$

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



(1)上图是 $N_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 反应生成 1 mol $NH_3(g)$ 过程中能量变化示意图，请写出 N_2 和 H_2 反应的热化学方程式：_____。

(2)NO 与 CO 反应的热化学方程式可以表示为 $2NO(g)+2CO(g)\rightleftharpoons2CO_2(g)+N_2(g)$ $\Delta H=a\ kJ\cdot mol^{-1}$，但该反应的速率很小，若使用机动车尾气催化转化器，尾气中的 NO 与 CO 可以转化成无害物质排出。上述反应在使用“催化转化器”后，a_____（填“增大”“减小”或“不变”）。

(3)用 NH_3 催化还原 NO_x 可以消除氮氧化物的污染。例如：

①$4NH_3(g)+3O_2(g)\xlongequal{}2N_2(g)+6H_2O(g)$ $\Delta H_1=-a\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$N_2(g)+O_2(g)\xlongequal{}2NO(g)$ $\Delta H_2=-b\ kJ\cdot mol^{-1}$

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

(4)已知下列各组热化学方程式：

①$Fe_2O_3(s)+3CO(g)\xlongequal{}2Fe(s)+3CO_2(g)$ $\Delta H_1=-25\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$3Fe_2O_3(s)+CO(g)\xlongequal{}2Fe_3O_4(s)+CO_2(g)$　$\Delta H_2=-47\ kJ\cdot mol^{-1}$

③$Fe_3O_4(s)+CO(g)\xlongequal{}3FeO(s)+CO_2(g)$　$\Delta H_3=+640\ kJ\cdot mol^{-1}$

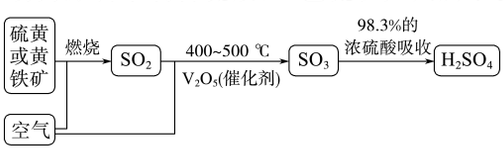
请写出 FeO(s)被 CO(g)还原成 Fe(s)和 $CO_2(g)$的热化学方程式：_____。

解析：本题主要考查热化学方程式。(1)N_2 和 H_2 反应的热化学方程式为 $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$　$\Delta H=-92\ kJ\cdot mol^{-1}$。(2)催化剂只改变反应速率，不改变反应的反应热，所以 $2NO(g)+2CO(g)\rightleftharpoons 2CO_2(g)+N_2(g)$　$\Delta H=a\ kJ\cdot mol^{-1}$，使用机动车尾气催化转化器后，$a$ 不变。(3)①－②×3得 $4NH_3(g)+6NO(g)\xlongequal{}5N_2(g)+6H_2O(g)$　$\Delta H_1-3\Delta H_2=(3b-a)\ kJ\cdot mol^{-1}$，若 1 mol NH_3 还原 NO 至 N_2，则该反应过程中的反应热 $\Delta H_3=\frac{3b-a}{4}\ kJ\cdot mol^{-1}$。(4)①$\times\frac{1}{2}$－②$\times\frac{1}{6}$－③$\times\frac{1}{3}$得 FeO(s)被 CO(g)还原成 Fe(s)和 $CO_2(g)$的热化学方程式为 $FeO(s)+CO(g)\xlongequal{}Fe(s)+CO_2(g)$　$\Delta H=-218\ kJ\cdot mol^{-1}$。

答案：(1)$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$　$\Delta H=-92\ kJ\cdot mol^{-1}$　(2)不变　(3)$\frac{3b-a}{4}$

(4)$FeO(s)+CO(g)\xlongequal{}Fe(s)+CO_2(g)$　$\Delta H=-218\ kJ\cdot mol^{-1}$

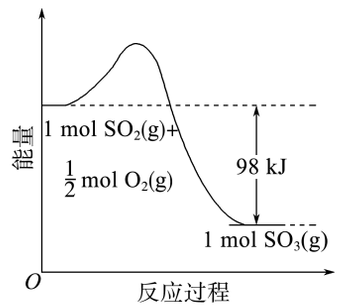
19.(12 分)硫酸是重要的化工原料，可用于生产化肥、农药、炸药、染料等。工业上一般以硫黄或其他含硫矿物为原料来制备硫酸，工艺流程如图所示。



请回答下列问题：

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

(2)接触法制硫酸生产中的关键工序是 SO_2 的催化氧化，该反应过程中能量变化如图所示。假如 0.5 mol 硫黄完全燃烧产生的 SO_2 全部进入接触室，达到反应限度时有 40% SO_2 转化为 SO_3，则反应过程中放出的热量为_____。



(3)在生成的 SO_3 被 98.3%的浓硫酸吸收过程中，SO_3 与 H_2O 反应生成 H_2SO_4，并且放出大量热。已知 2 mol SO_3 参与反应生成 H_2SO_4 时放出热量 260.6 kJ。结合(1)、(2)中相关数据判断 0.5 mol 硫黄经过上述步骤生成硫酸时放出的总热量为_____。(假设该过程中无热量损耗，每步都反应充分)

解析：(1)800 g 水的温度由 18 ℃升至 62.4 ℃时吸收的热量为 $Q=cm(t_2-t_1)=4.18\times10^{-3}\ kJ\cdot g^{-1}\cdot ℃^{-1}\times800\ g\times(62.4\ ℃-18\ ℃)\approx148.5\ kJ$，即 0.5 mol 硫黄在氧气中完全燃烧放出热量 148.5 kJ，则可推出硫黄燃烧的热化学方程式为 $S(s)+O_2(g)\xlongequal{}SO_2(g)$　$\Delta H=-297\ kJ\cdot mol^{-1}$。(2)0.5 mol 硫黄中含有 0.5 mol S 原子，根据 S 原子守恒，完全燃烧产生的 SO_2 的物质的量为 0.5 mol；若有 40% SO_2 转化为 SO_3，则参加反应的 SO_2 的物质的量为 $40\%\times0.5\ mol=0.2\ mol$；又由图可知，每当有 1 mol $SO_2(g)$参与反应时，放出 98 kJ 的热量，则有 0.2 mol $SO_2(g)$参与反应时，放出的热量为 $98\ kJ\cdot mol^{-1}\times0.2\ mol=19.6\ kJ$。(3)由(1)知 0.5 mol 硫黄在氧气中完全燃烧放出热量 148.5 kJ，由(2)知有 0.2 mol $SO_2(g)$参与催化氧化，产生 0.2 mol $SO_3(g)$，放出热量 19.6 kJ，0.2 mol $SO_3(g)$与 $H_2O(l)$反应时放出的热量为 260.6 kJ÷2×0.2＝26.06 kJ，故整个过程中放出的总热量为 148.5 kJ＋19.6 kJ＋26.06 kJ＝194.16 kJ。

答案：(1)$S(s)+O_2(g)\xlongequal{}SO_2(g)$　$\Delta H=-297\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2)19.6 kJ　(3)194.16 kJ

第二章 化学反应速率与化学平衡

单元概览

学习导航

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

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

在本章的学习中，我们将会收获以下知识：

1.化学反应速率属于化学动力学的范畴，通常从定性和定量两个方面研究反应条件对化学反应速率的影响。

2.化学平衡和化学反应的方向属于化学热力学的范畴，在科学研究和工业生产中，只考虑化学反应速率是不够的，还要考虑化学反应进行的限度，即化学平衡问题，如化学平衡的建立、化学平衡常数、影响化学平衡移动的因素及化学反应方向的判断等。

3.以工业合成氨为例，以化学反应速率和化学平衡理论为指导，通过探讨化工生产条件选择的一般思路和方法，认识综合调控在生产、生活中的重要作用。

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

学习目标

1.能书写平衡常数表达式，能进行平衡常数、转化率的简单计算，能利用平衡常数和浓度商的关系判断化学反应是否达到平衡及平衡移动的方向。

2.能运用浓度、压强、温度对化学平衡的影响规律，推测平衡移动方向及浓度、转化率等相关物理量的变化，能选择和优化化学反应条件。

3.能运用温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响规律，解释生产、生活中的实际问题。

4.针对典型案例，能从化学反应进行的限度、化学反应速率等角度对化学反应和化工生产条件进行综合分析。

核心概念

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

学法指导

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

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

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

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

单元任务

二甲醚

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

①$CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)$　$\Delta H_1=-90.7\ kJ\cdot mol^{-1}$　K_1

②$2CH_3OH(g)\rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_2=-23.5\ kJ\cdot mol^{-1}$　K_2

③$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$　$\Delta H_3=-41.2\ kJ\cdot mol^{-1}$　K_3

请思考以下问题并与同学交流讨论。

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

2.反应 $3H_2(g)+3CO(g)\rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+CO_2(g)$ 达到平衡状态的标志是什么？如何用 K_1、K_2、K_3 表示该反应的平衡常数 K？随温度的升高，平衡常数 K 的变化趋势是怎样的？采取哪些措施能提高反应①中 CH_3OH 的产率？

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

4.在实际生产中需要对化学反应进行调控，应该如何选择适宜的条件合成二甲醚？

★★★

探·究·构·建

第一节　化学反应速率

第1课时　化学反应速率

学习任务目标

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

○ 问题式预习 ○

一、化学反应速率

1.化学反应速率的理解

化学反应速率
- 定义：定量描述化学反应进行快慢的物理量
- 表示方法：用单位时间内反应物浓度的减小或生成物浓度的增大来表示
- 表示式：$v=\frac{\Delta c}{\Delta t}$
- 单位：常用mol/(L·s)或mol·L^{-1}·s^{-1}

2.化学反应速率与化学计量数间的关系

对于反应：$mA+nB=pC+qD$，反应速率之间的关系为$v(A):v(B):v(C):v(D)=m:n:p:q$，或$\frac{v(A)}{m}=\frac{v(B)}{n}=\frac{v(C)}{p}=\frac{v(D)}{q}$。

◇判一判

判断正误（正确的打“√”，错误的打“×”）。

(1)对于任何化学反应来说，反应速率越大，反应现象就越明显。（×）

(2)化学反应速率指的是某时刻的瞬时速率。（×）

(3)在反应过程中，反应物的浓度逐渐变小，所以用反应物表示的化学反应速率为负值。（×）

(4)同一化学反应，相同条件下用不同物质表示的反应速率，其数值可能不同，但表示的意义相同。（√）

二、化学反应速率的测定

1.测定原理：测定不同反应时间反应物（或生成物）的浓度变化。

2.测定方法

(1)利用科学仪器测量：如通过测量释放出一定体积气体的时间来测定反应速率，或通过测定一定时间内气体压强的变化来测定反应速率。

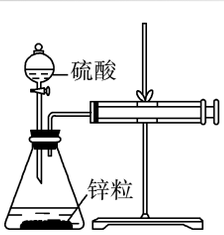
(2)利用能够直接观察的某些性质测定：如在溶液中进行的反应，当反应物或生成物本身有较明显的颜色时，可利用颜色变化和浓度变化间的比例关系测量反应速率。

○ 任务型课堂 ○

任务1 化学反应速率的计算

探究活动

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



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

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

活动 2　忽略锥形瓶内溶液体积的变化，用 Zn^{2+} 表示 10 s 内该反应的速率是多少？

提示：$v(Zn^{2+})=\dfrac{\dfrac{0.002\ mol}{0.04\ L}}{10\ s}=0.005\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$。

活动 3　用 H_2 表示 10 s 内该反应的速率是多少？

提示：$v(H_2)=\dfrac{\dfrac{0.002\ mol}{0.05\ L}}{10\ s}=0.004\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$。

【任务总结】

由 $n-t$ 或 $c-t$ 图像确定化学方程式的方法

(1)看趋势，定位置

观察图像，n(或 c)随时间逐渐减小的物质为反应物，反之为生成物。

(2)看变化量，定系数

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

(3)看是否共存，定符号

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

评价活动

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

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

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

C.该化学方程式中，$x=2$

D.5 min 时，A 的物质的量为 0.25 mol

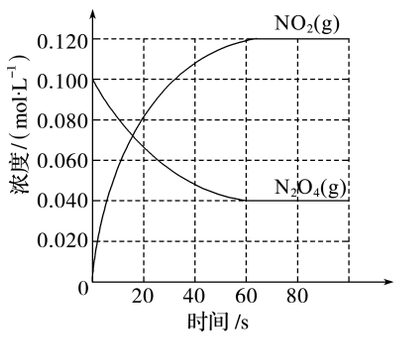
C　**解析**：B 为固体，一般不能用固体表示反应的反应速率，A 错误；$v(C)=0.1\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，则 $\Delta c(C)=0.1\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}\times 5\ min=0.5\ mol\cdot L^{-1}$，$\Delta c(C)=\Delta c(D)$，则 $x=2$，$v(C)=v(D)=0.1\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，B 错误，C 正确；列三段式：

	$3A(g)+B(s)\rightleftharpoons 2C(g)+2D(g)$		
$c_{始}/(mol\cdot L^{-1})$	1	0	0
$\Delta c/(mol\cdot L^{-1})$	0.75	0.5	0.5
$c_{5\ min}/(mol\cdot L^{-1})$	0.25	0.5	0.5

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

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

(2)在容积为 1.00 L 的容器中，通入一定量的 N_2O_4，发生反应 $N_2O_4(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$，如图所示。



0～60 s，$v(N_2O_4)$ 为_____ $mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$。

解析：(1)吸氢速率 $v=\dfrac{240\ mL}{2\ g\times 4\ min}=30\ mL\cdot g^{-1}\cdot min^{-1}$。(2)由题意及图示知，0～60 s，$N_2O_4$ 减小的浓度 $\Delta c(N_2O_4)=0.100\ mol\cdot L^{-1}-0.040\ mol\cdot L^{-1}=0.060\ mol\cdot L^{-1}$，$v(N_2O_4)=\dfrac{0.060\ mol\cdot L^{-1}}{60\ s}=0.001\ 0\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$。

答案：(1)30　(2)0.001 0

任务 2　学会比较化学反应速率的大小

探究活动

合成氨反应的化学方程式为 $N_2(g)+3H_2(g)\underset{催化剂}{\overset{高温、高压}{\rightleftharpoons}}2NH_3(g)$。

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

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

活动 2　反应在甲、乙两个容器中进行，某一时刻后甲中 $v(N_2)=1\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$，乙中 $v(NH_3)=60\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，则反应速率 $v(乙)>v(甲)$，正确吗？

提示：不正确。比较化学反应速率时应换算成同单位、同物质表示的反应速率后再比较数值大小。乙中 $v(N_2)=0.5\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$，所以 $v(甲)>v(乙)$。

【任务总结】

反应速率的定量比较

(1)“一看”:看化学反应速率的单位是否一致,若不一致,需转化为同一单位。

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

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

评价活动

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

A.大　　B.小

C.相等　　D.无法判断

D　**解析**:由化学反应速率的表达式:$v(A)=\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}=\frac{\Delta n(A)}{V\Delta t}$,由于甲、乙两容器的体积大小未知,仅知道单位时间内 A 的物质的量的变化值,故不能比较两容器内该反应的反应速率的大小。

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

A.$v(A)=0.6\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

B.$v(B)=1.2\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

C.$v(C)=1.2\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

D.$v(B)=0.03\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

D　**解析**:A.$v(A)=0.6\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$;B.$v(B)=1.2\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$,则 $v(A)=1.2\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}\div2=0.6\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$;C.$v(C)=1.2\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$,则 $v(A)=1.2\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}\div3=0.4\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$;D.$v(B)=0.03\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}=1.8\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$,则 $v(A)=1.8\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}\div2=0.9\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$。由此可知,D 项反应速率最大。

课后素养评价(四)　化学反应速率

建议用时:30分钟

基础巩固

1. 生活离不开化学。生活中的下列做法与化学反应速率的控制无关的是 (　　)

A.夏天将食物保存在冰箱中

B.食品抽真空包装

C.加工馒头时加入 $NaHCO_3$

D.洗衣服时使用加酶洗衣粉

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

2. 向 $FeSO_4$ 溶液中滴加 NaOH 溶液时,首先产生白色沉淀,然后沉淀迅速转变为红褐色沉淀,这是因为发生了反应 $4Fe(OH)_2+2H_2O+O_2\xlongequal{}4Fe(OH)_3$。对于该反应速率的描述正确的是 (　　)

A.在这一反应中,各物质的消耗速率相等

B.若反应中消耗 4 mol H_2O,则必定同时生成 2 mol $Fe(OH)_3$

C.$4v[Fe(OH)_2]=2v(H_2O)=v(O_2)$

D.反应中消耗 1 mol O_2,必定同时消耗2 mol H_2O

D　**解析**:对同一个反应来说,化学反应速率可以用单位时间、单位体积中各反应物或产物的物质的量变化来表示,且各速率的数值与化学方程式中的化学计量数成正比。在这一反应中,反应物的化学计量数不相等,所以其消耗速率也不相等,故 A 错误;若反应中消耗 4 mol H_2O,则必定同时生成 8 mol $Fe(OH)_3$,故 B 错误;反应速率之比等于各物质的化学计量数之比,则 $v[Fe(OH)_2]=2v(H_2O)=4v(O_2)$,故 C 错误;反应中消耗 1 mol O_2,必定同时消耗 2 mol H_2O,故 D 正确。

3. 在光照条件下,纳米 TiO_2 能将甲醛催化氧化成二氧化碳和水。经 10 h 催化氧化后,某密闭空间内甲醛的浓度从 $2.0\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$ 降到 $1.0\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$,则甲醛在这段时间内的平均反应速率为 (　　)

A.$4.0\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}\cdot h^{-1}$

B.$3.0\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}\cdot h^{-1}$

C.$2.0\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}\cdot h^{-1}$

D.$1.0\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}\cdot h^{-1}$

D　**解析**：甲醛的浓度变化量为 $2.0\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}-1.0\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}=1.0\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$，反应时间为 10 h，因此甲醛的平均反应速率为 $1.0\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}\cdot h^{-1}$，D 正确。

4. 四个体积均为 1 L 的密闭容器中发生反应 $4M(g)+5N(g)\xlongequal{}4P(g)+6Q(l)$，在不同的反应条件下，将实验测得的反应速率分别记录于以下四个选项中。其中反应进行得最快的是　（　　）

A.$v(M)=0.8\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

B.$v(N)=0.9\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

C.$v(P)=6.0\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

D.$v(Q)=0.6\ mol\cdot s^{-1}$

A　**解析**：A.$v(M)=0.8\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$，直接表示 M 的速率，无需换算；B.$v(N)=0.9\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$，则 $v(M)=0.72\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$；C.$v(P)=6.0\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，换算为 $0.1\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$，则 $v(M)=0.1\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$；D.$v(Q)=0.6\ mol\cdot s^{-1}$，则每秒生成 M 的物质的量为 0.4 mol，其化学反应速率为 $v(M)=\dfrac{0.4\ mol}{1\ L\times1\ s}=0.4\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$；经对比，A 项表示的速率最大，故选 A。

拓展提高

5. 反应 $S_2O_8^{2-}+3I^-\xlongequal{}2SO_4^{2-}+I_3^-$ 的反应机理为①$S_2O_8^{2-}+I^-\xlongequal{}S_2O_8I^{3-}$；②……③$I_2+I^-\xlongequal{}I_3^-$（快反应），改变反应物浓度时，反应的瞬时速率如表所示：

$c(S_2O_8^{2-})/(mol\cdot L^{-1})$	$c(I^-)/(mol\cdot L^{-1})$	$v/(mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1})$
0.038	0.060	1.5×10^{-5}
0.076	0.060	3.0×10^{-5}
0.076	0.030	1.5×10^{-5}

下列说法正确的是　（　　）

A.三步反应中，反应③的活化能最大

B.第②步的反应为 $S_2O_8I^{3-}+I^-\xlongequal{}2SO_4^{2-}+I_2$

C.该反应的速率方程为 $v=kc(S_2O_8^{2-})\cdot c^3(I^-)$

D.该反应速率常数 k 的值约为 1.83

B　**解析**：三步反应中，反应③为快反应，活化能最小，A 错误；用总反应－①－③，整理可得第②步的反应为 $S_2O_8I^{3-}+I^-\xlongequal{}2SO_4^{2-}+I_2$，B 正确；由 1、2 两组数据可知，$c(S_2O_8^{2-})$ 增大一倍，速率增大一倍，由 2、3 两组数据可知，$c(I^-)$ 增大一倍，速率增大一倍，该反应的速率方程为 $v=kc(S_2O_8^{2-})\cdot c(I^-)$，C 错误；将 1 组的数据代入速率方程可得：$v=k\times0.038\times0.06=1.5\times10^{-5}$，解得 $k\approx6.58\times10^{-3}$，D 错误。

6. $H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons2HI(g)$ 在 1 L 的恒温容器中进行，反应过程中部分数据见下表：

反应时间/min	$n(H_2)/mol$	$n(I_2)/mol$	$n(HI)/mol$
0	4	4	0
10	2		

若在起始时总压为 p_0 kPa，反应速率用单位时间内分压的变化表示，而气态物质分压＝总压×气态物质的物质的量分数，则 10 min 内 $H_2(g)$ 的反应速率为　（　　）

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

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

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

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

B　**解析**：$H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons2HI(g)$ 为反应前后气体总物质的量不变的可逆反应，则反应中的任意时刻总压不变，均为 p_0 kPa，列三段式：

	$H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons2HI(g)$		
$n_{始}/mol$	4	4	0
$n_{10\ min}/mol$	2	2	4

反应前 $H_2(g)$ 的分压为 $\dfrac{4}{4+4}\times p_0\ kPa=0.5p_0\ kPa$，10 min 时 $H_2(g)$ 的分压为 $\dfrac{2}{2+2+4}\times p_0\ kPa=0.25p_0\ kPa$，则 10 min 内用 $H_2(g)$ 表示的反应速率为 $\dfrac{0.5p_0\ kPa-0.25p_0\ kPa}{10\ min}=0.025p_0\ kPa\cdot min^{-1}$。

7. (1)在 2 L 密闭容器中，反应 $B_2O_3(s)+3C(s)+3Cl_2(g)\rightleftharpoons2BCl_3(g)+3CO(g)$ 从起始至 3 min 时固体质量减少了 15.9 g，则氯气的平均反应速率为_____（B、C 和 Cl 的相对原子质量分别为 11、12 和 35.5）。

(2)在 1 L 密闭容器中，4 mol 氨气在一定条件下分解生成氮气和氢气。2 min 时反应吸收热量为 46.1 kJ，此时氨气的转化率为 25%。该反应的热化学方程式为_____，这段时间内 $v(H_2)=$_____。

(3)可逆反应：$A(g)+B(g)\rightleftharpoons C(g)$ 的平均反应速率 $v(B)=0.001\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$，若温度每升高 10 ℃，反应速率增大到原来的 3 倍。则当温度升高

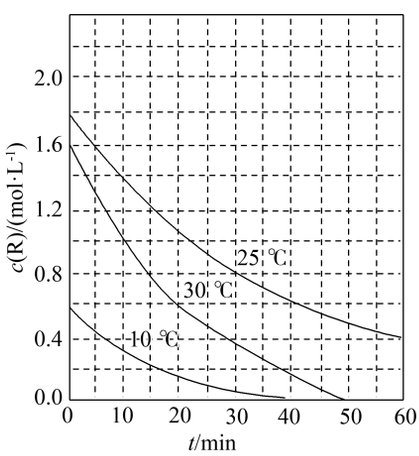
了50 ℃时，反应进行10 s后，物质C的物质的量浓度为_____。(4)在2 L的密闭容器中充入2 mol A气体和1 mol B气体，一定条件下发生如下反应：$2A(g)+B(g)\rightleftharpoons 2C(g)$，当5 min时反应达到平衡状态，测得容器内混合气体压强是反应前的$\frac{5}{6}$，则用A表示的平均反应速率为_____。

解析：(1)根据化学方程式可知，减少的固体质量为B_2O_3和C的质量之和，设减少的$n(B_2O_3)=x$，则减少的$n(C)=n(Cl_2)=3x$，所以$\Delta m=m(B_2O_3)+m(C)=x\cdot 70\ g\cdot mol^{-1}+3x\cdot 12\ g\cdot mol^{-1}=15.9\ g$，解得：$x=0.15\ mol$，所以减少的$n(Cl_2)=3\times 0.15\ mol=0.45\ mol$，氯气的平均反应速率$v(Cl_2)=\frac{\Delta c}{\Delta t}=\frac{\Delta n}{V\times\Delta t}=\frac{0.45\ mol}{2\ L\times 3\ min}=0.075\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$。(2)热化学方程式$2NH_3(g)\rightleftharpoons N_2(g)+3H_2(g)\ \Delta H=+Q\ kJ\cdot mol^{-1}$表示2 mol NH_3完全分解需要吸收Q kJ的热量，反应的氨气的物质的量为$4\ mol\times 25\%=1\ mol$，则2 mol NH_3完全分解需要吸收的热量$Q=2\times 46.1\ kJ=92.2\ kJ$，即$\Delta H=+92.2\ kJ\cdot mol^{-1}$。$v(NH_3)=\frac{\Delta n}{V\times\Delta t}=\frac{1\ mol}{1\ L\times 2\ min}=0.5\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，根据$v(NH_3):v(H_2)=2:3$，则$v(H_2)=\frac{3}{2}v(NH_3)=\frac{3}{2}\times 0.5\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}=0.75\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$。(3)因为温度每升高10 ℃反应速率增大到原来的3倍，温度升高了50 ℃，则反应速率变成原来的$3^5=243$倍，所以此时反应速率$v(B)=243\times 0.001\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}=0.243\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$。根据$v=\frac{\Delta c}{\Delta t}$，所以$\Delta c(B)=0.243\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}\times 10\ s=2.43\ mol\cdot L^{-1}$，$\Delta c(C)=\Delta c(B)=2.43\ mol\cdot L^{-1}$。(4)根据阿伏加德罗定律：同温同压下，压强比等于物质的量之比，则平衡混合气体总物质的量为$\frac{5}{6}\times 3\ mol=2.5\ mol$，反应后气体的总物质的量减少了$3\ mol-2.5\ mol=0.5\ mol$。根据$2A(g)+B(g)\rightleftharpoons 2C(g)$，每有2 mol A参加反应，混合气体总物质的量减少1 mol，所以参加反应的A的物质的量为1 mol，则用A表示的平均反应速率为$v(A)=\frac{1\ mol}{2\ L\times 5\ min}=0.1\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$。

答案：(1)$0.075\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$　(2)$2NH_3(g)\rightleftharpoons N_2(g)+3H_2(g)\ \Delta H=+92.2\ kJ\cdot mol^{-1}$　$0.75\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$　(3)$2.43\ mol\cdot L^{-1}$　(4)$0.1\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

创新应用

8. 为研究某溶液中溶质R的分解速率的影响因素，分别用三份不同初始浓度的R溶液在不同温度下进行实验，$c(R)$随时间变化如图所示，下列说法不正确的是(　　)



A. 25 ℃时，10～30 min，R的平均分解速率为0.030 $mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

B. 对比30 ℃和10 ℃的曲线，在50 min时，R的分解百分率相等

C. 对比30 ℃和25 ℃的曲线，0～50 min，能说明R的平均分解速率随温度升高而增大

D. 对比30 ℃和10 ℃的曲线，在同一时刻，能说明R的分解速率随温度升高而增大

D　**解析**：由图可知，25 ℃，10 min时R的浓度为1.4 $mol\cdot L^{-1}$，30 min时R的浓度为0.8 $mol\cdot L^{-1}$，则10～30 min内，R的分解速率为$\frac{1.4\ mol\cdot L^{-1}-0.8\ mol\cdot L^{-1}}{20\ min}=0.030\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，故A正确；由图可知，对比30 ℃和10 ℃曲线，在50 min时，R的分解百分率均为100%，故B正确；由图可知，25 ℃时R的起始浓度大于30 ℃时R的起始浓度，30 ℃时，0～50 min内R浓度的变化量为1.6 $mol\cdot L^{-1}$，25 ℃时，0～50 min内R浓度的变化量约为1.3 $mol\cdot L^{-1}$，说明R的平均分解速率随温度升高而增大，故C正确；由图可知，30 ℃时R的起始浓度大于10 ℃时R的起始浓度，则30 ℃时R的分解速率大于10 ℃时R的分解速率可能是温度升高造成的，也可能是浓度增大造成的，故D错误。

第 2 课时　影响化学反应速率的因素

学习任务目标

1.通过实验探究，了解温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响。

2.能用一定的理论模型说明外界条件改变对化学反应速率的影响。

○ 问题式预习 ○

一、实验探究影响化学反应速率的因素

1.影响化学反应速率的因素

(1)内因：反应物的组成、结构和性质等。

(2)外因：浓度、压强、温度及催化剂等。

2.定性研究影响化学反应速率的外界因素

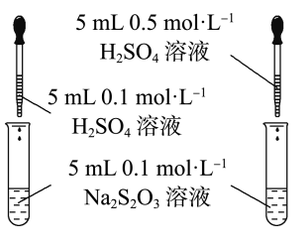
(1)实验原理

$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$

$2H_2O_2 \xlongequal{\text{催化剂}} 2H_2O + O_2\uparrow$

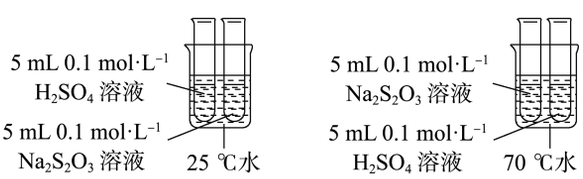
(2)实验方案

①浓度对化学反应速率的影响



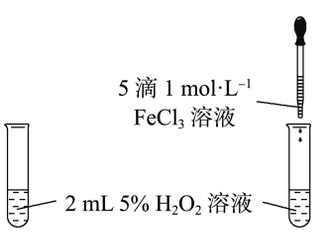
实验现象	实验结论
均出现浑浊，但后者出现浑浊更快	一般情况下，当其他条件相同时，增大反应物浓度，化学反应速率增大

②温度对化学反应速率的影响



实验现象	实验结论
混合后均出现浑浊，但 70 ℃热水一组首先出现浑浊	升高温度，化学反应速率增大

③催化剂对化学反应速率的影响



实验现象	实验结论
前者无明显现象，后者出现大量气泡	催化剂能增大化学反应速率

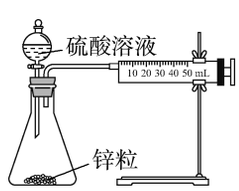
◇写一写

实验③中，在催化剂作用下，反应的化学方程式为 $2H_2O_2 \xlongequal{FeCl_3} 2H_2O+O_2\uparrow$，催化剂 Fe^{3+} 参与了反应过程且发生了两步反应，其中一步反应是 $2Fe^{3+}+H_2O_2 = 2Fe^{2+}+O_2\uparrow+2H^+$，则另一步反应是 $2Fe^{2+}+2H^++H_2O_2 = 2Fe^{3+}+2H_2O$。

3.定量探究影响化学反应速率的因素

(1)实验步骤

取两套如图所示的装置，一套加入 40 mL 1 mol·L^{-1}的硫酸溶液和 2 g 锌粒，另一套加入 40 mL 4 mol·L^{-1}的硫酸溶液和 2 g 锌粒，分别测量收集 10 mL H_2 所用时间。



(2)实验现象

锌与稀硫酸反应产生气泡(写现象)。

(3)实验结果

加入试剂	所用时间（填“长”或“短”）	反应速率（填“大”或“小”）
1 mol·L^{-1}硫酸溶液	长	小
4 mol·L^{-1}硫酸溶液	短	大

(4)实验结论

4 mol·L^{-1}硫酸与锌反应比 1 mol·L^{-1}硫酸与锌反应的速率快。

二、外界条件对化学反应速率的影响

1.浓度对化学反应速率的影响规律

改变外界条件	化学反应速率的变化	注意事项
增大反应物浓度	增大	(1)浓度对化学反应速率的影响规律适用于有气体参与或溶液中的反应，固体和纯液体的浓度视为常数。 (2)对于离子反应，实际参加反应的离子浓度发生变化，才会引起化学反应速率的改变
减小反应物浓度	减小	

2.压强对化学反应速率的影响规律

改变外界条件	化学反应速率的变化	注意事项
对于有气体参加的反应，缩小容器的容积，压强增大，反应物浓度增大	增大	(1)容器的容积不变，通入稀有气体，容器内压强增大，但反应物浓度不变，化学反应速率不变。 (2)保持压强不变，通入稀有气体，容器的容积增大，反应物浓度减小，化学反应速率减小
对于有气体参加的反应，增大容器的容积，压强减小，反应物浓度减小	减小	

3.温度对化学反应速率的影响规律

改变外界条件	化学反应速率的变化	注意事项
升高温度	增大	大量实验证明，温度每升高10 ℃，化学反应速率通常增大为原来的2～4倍
降低温度	减小	

4.催化剂对化学反应速率的影响规律

改变外界条件	化学反应速率的变化	注意事项
加入催化剂	改变	(1)催化剂一般要参与反应，但反应前后其质量和化学性质不变，物理性质可能会发生改变。 (2)不同反应的催化剂不一样，不同的催化剂对同一反应的催化效果不一样

5.其他影响因素：反应物的接触面积、容器的性质、光、超声波、磁场、组成原电池等因素均可影响化学反应速率。

◇判一判

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)对于可逆反应 $FeCl_3+3KSCN \rightleftharpoons Fe(SCN)_3+3KCl$，增大氯化钾的浓度，逆反应速率增大。(×)

(2)升高温度，v(正)和 v(逆)都增大，但吸热反应的速率增大的程度更大。(√)

(3)碳酸钙与盐酸反应的过程中，增加 $CaCO_3$ 固体的量，可以增大反应速率。(×)

(4)对于任何反应，增大压强，反应速率一定增大。(×)

(5)稀硫酸与锌反应制备氢气的过程中，加入 Na_2SO_4 固体，化学反应速率增大。(×)

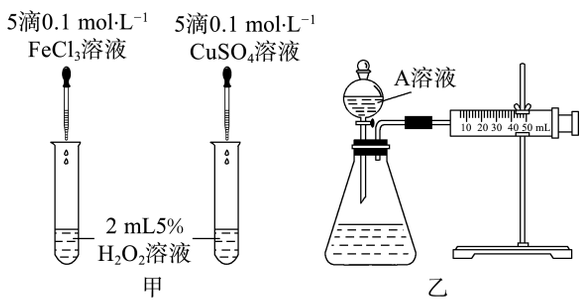
(6)相同质量的锌粉和锌片与相同浓度且足量盐酸的反应，产生氢气的量和速率都相同。(×)

○ 任务型课堂 ○

任务1 探究外界因素对化学反应速率的影响

探究活动

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



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

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

活动2 有同学提出将 $FeCl_3$ 改为 $Fe_2(SO_4)_3$ 更为合理，其理由是什么？

提示：实验中所用催化剂的阴离子不同，对实验会造成干扰。为消除阴离子不同造成的干扰，可将 $FeCl_3$ 溶液改为 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液。

活动3 某小组拟在同浓度 Fe^{3+} 的催化下，探究 H_2O_2 浓度对 H_2O_2 分解反应速率的影响，设计实验

时应如何进行变量控制？

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

【任务总结】

“控制变量法”的解题策略

变量内容	影响化学反应速率的外界因素主要有：浓度、温度、压强、催化剂、固体物质的表面积
⇩	
确定变量	依据实验目的，弄清某个外界因素对化学反应速率的影响，均需控制其他因素不变，再进行实验，从而厘清影响实验探究结果的因素，确定出变量和定量
⇩	
定多变一	探究时，先确定只变化一种因素，其他因素不变，看这种因素和探究的问题存在怎样的关系；这样确定一种以后，再确定另一种，从而得出相应的实验结论
⇩	
数据有效	解答时，要注意选择数据(或设置实验)要有效，且变量统一，否则无法作出正确判断

评价活动

1. 下列说法正确的是　　(　　)

A. 增大反应物浓度，可以提高活化分子百分数，从而加快反应速率

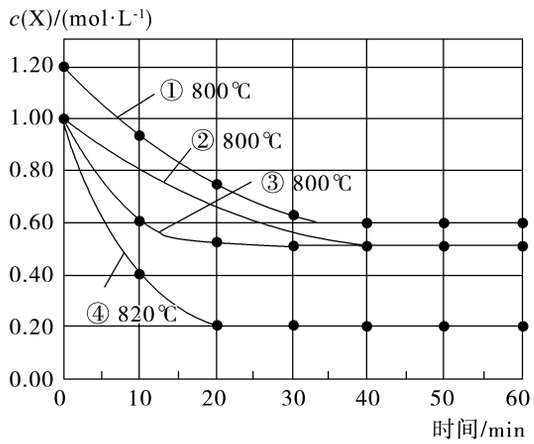
B. 加入催化剂可以降低活化能，活化分子百分数虽然没变，但可以加快反应速率

C. 升高温度，增加了活化分子的百分数，从而加快反应速率

D. 增大压强，就可增加单位体积内活化分子数，从而加快反应速率

C　**解析**：增大反应物浓度，能增大单位体积内活化分子数，加快反应速率，但活化分子百分数不变，A 错误；催化剂能降低反应活化能，活化分子的数目和百分数均增加，有效碰撞次数增加，加快反应速率，B 错误；升高温度使分子能量增加，活化分子的数目和百分数均增加，有效碰撞次数增加，加快反应速率，C 正确；对于有气体参与的反应，增大压强能提高单位体积内活化分子数，从而加快反应速率，对于仅有固体或液体参加的反应，增大压强对反应没有影响，D 错误。

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



A. 比较实验①②得出：增大反应物浓度，化学反应速率增大

B. 比较实验②④得出：升高温度，化学反应速率增大

C. 若实验②③只有一个条件不同，则实验③使用了催化剂

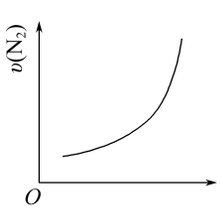
D. 0～10 min，实验④的平均速率 $v(Y)=0.06\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

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

任务 2 化学反应速率图像分析

评价活动

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



A. 反应时间　　B. 温度

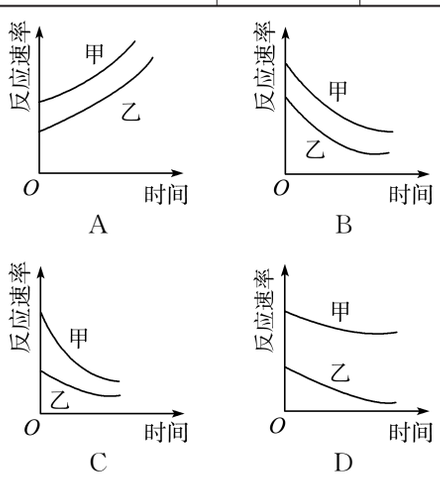
C. 压强　　D. N_2 的浓度

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

的浓度逐渐减小，$v(N_2)$逐渐减小。

2.下列表格中的各种情况，可以用对应选项中的图像表示的是（　　）

选项	反应	甲	乙
A	外形、大小相近的金属和水反应	Mg	Na
B	4 mL 0.01 mol·L^{-1}的$KMnO_4$溶液，分别和不同浓度的$H_2C_2O_4$（草酸）溶液各2 mL反应	0.1 mol·L^{-1}的$H_2C_2O_4$溶液	0.2 mol·L^{-1}的$H_2C_2O_4$溶液
C	5 mL 0.1 mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$溶液和5 mL 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4溶液反应	热水	冷水
D	5 mL 4%的过氧化氢溶液分解放出O_2	无MnO_2粉末	加MnO_2粉末



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

【任务总结】

关于化学反应速率图像题的解题方法

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

(1)明确坐标含义：首先要知道横坐标和纵坐标所代表的量。

(2)看起点：分清反应物和生成物。起始时，浓度或物质的量减小的是反应物，浓度或物质的量增大的是生成物。反应物以高于原点为起点，生成物多以原点为起点。

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

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

(5)看终点：确定反应物减少的浓度或生成物增加的浓度。

课后素养评价（五）　影响化学反应速率的因素

建议用时：30分钟

基础巩固

1.调控化学反应速率对日常生活和工农业生产都具有重要的意义。下列措施不是用来调控化学反应速率的是（　　）

A.茶叶使用真空包装

B.洗衣粉中加酶

C.低温保存疫苗

D.燃煤中加入石灰石

D　**解析**：真空包装茶叶可隔绝氧气，减小了茶叶被氧化的反应速率，属于调控反应速率，A不符合题意；洗衣粉加酶作为催化剂，增大了分解反应速率，属于调控反应速率，B不符合题意；低温保存疫苗通过降低温度而减小反应速率，属于调控反应速率，C不符合题意；燃煤中加入石灰石主要用于脱硫减少污染物，而非调控燃烧速率，D符合题意。

2.下列关于反应$CO_2(g)+C(s)\xlongequal{}2CO(g)$的化学反应速率的说法正确的是（　　）

A.将容器的容积压缩，$v_{正}$增大、$v_{逆}$减小

B.恒容条件下充入Ar，压强增大，反应速率增大

C.恒压条件下充入He，$v_{正}$、$v_{逆}$都减小

D.减少C(s)的质量，$v_{正}$、$v_{逆}$都减小

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

3. 水煤气是一种绿色环保的气体燃料，极大地提高了煤炭的燃烧效率。近年来研究推出以生活垃圾热解处理后的残渣为原料生产水煤气的技术工艺，其主要反应为 $C(s)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2(g)$ $\Delta H>0$。现将一定量的 C(s)和水蒸气放在一密闭容器中进行上述反应，则下列有关说法错误的是（　　）

A. 其他条件不变，升高温度，反应速率增大

B. 其他条件不变，将容器体积缩小一半，反应速率减小

C. 恒容时，抽出少量 H_2 使反应体系反应速率减小

D. 其他条件不变，适当增加 C(s)的质量，反应速率不变

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

拓展提高

4. 某小组设计如下实验探究影响反应速率的因素，涉及的化学反应为 $Na_2S_2O_3+H_2SO_4=\!=\!=Na_2SO_4+SO_2\uparrow+S\downarrow+H_2O$，结合实验数据判断下列不正确的是（　　）

实验	反应温度/℃	$Na_2S_2O_3$ 溶液		稀硫酸		H_2O	出现浑浊的时间
		V/mL	c/(mol·L^{-1})	V/mL	c/(mol·L^{-1})	V/mL	t/s
①	25	5	0.1	10	0.1	x	10
②	25	5	0.2	5	0.2	10	6
③	35	5	0.2	5	0.2	10	2

A. $x=5$

B. 实验②③可探究温度对反应速率的影响

C. 实验①②对比可说明稀硫酸的物质的量浓度越大，该反应的化学反应速率越大

D. 实验②中 t min 时 $Na_2S_2O_3$ 恰好消耗完全，则 t min 内 $Na_2S_2O_3$ 的平均反应速率为 $\frac{0.05}{t}$ mol·L^{-1}·min^{-1}

C　**解析**：根据控制变量法，各组的体积不变，故有 $5+10+x=5+5+10$，$x=5$，A 正确；实验②③的变量为温度，可探究温度对反应速率的影响，B 正确；实验①②变量为 $Na_2S_2O_3$ 浓度，混合后硫酸浓度相同不是变量，可说明 $Na_2S_2O_3$ 的物质的量浓度越大，该反应的化学反应速率越大，而不是 H_2SO_4 的物质的量浓度越大，该反应的化学反应速率越大，C 错误；实验②中 t min 时 $Na_2S_2O_3$ 恰好消耗完全，则 t min 内 $Na_2S_2O_3$ 的平均反应速率为 $\frac{\frac{5\ mL\times0.2\ mol\cdot L^{-1}}{5\ mL+5\ mL+10\ mL}}{t\ min}=\frac{0.05}{t}$ mol·L^{-1}·min^{-1}，D 正确。

创新应用

5. 某校化学小组探究酸性 $KMnO_4$ 溶液与 H_2O_2 溶液反应速率的影响因素。

(1)邹邹进行了实验Ⅰ：常温下，向 4 mL 不同浓度的 H_2O_2 溶液中滴入 1 滴(0.04 mL)0.05 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液[$c(H^+)=5.0$ mol·L^{-1}]，记录如下：

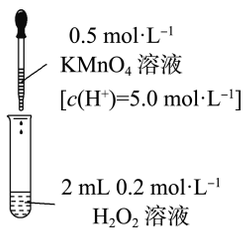
$c(H_2O_2)$/(mol·L^{-1})	0.001 3	0.001 5	0.012 5	0.031 2	0.044 0	0.062 0
溶液完全褪色所需时间/s	25	15	12	23	60	370
无色气体体积	一样多					

①将 $KMnO_4$ 溶液调成酸性，所用的酸是_____(填“盐酸”“硫酸”“硝酸”或“都行”)，实验Ⅰ中反应的离子方程式为_____。

②对于 $c(H_2O_2)$ 增大引起的速率异常现象，伟伟认为可能是 H_2O_2 分解造成的，你对此结论的正误判断及理由是_____。

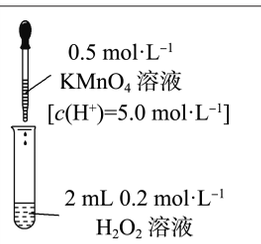
③为了解释 $c(H_2O_2)$ 增大到一定浓度后反应速率减小，波波查得了如下资料。资料显示，$c(H_2O_2)>0.02$ mol·L^{-1}，H_2O_2 溶液中存在平衡：$2H_2O_2\rightleftharpoons H_4O_4$。请用平衡移动原理解释 $c(H_2O_2)=0.0312$ mol·L^{-1} 时反应速率忽然减小的原因：_____。

(2)龙龙继续进行实验Ⅱ,并记录如下:

	操作	现象
实验Ⅱ		第1～9滴溶液滴下,溶液完全褪色所需时间很长;第10滴溶液滴下时溶液迅速褪色。整个过程中温度几乎不变

①对于第10滴溶液与H_2O_2溶液反应速率剧烈变化的原因,飞飞提出如下假设:_____。

②杰杰设计实验方案证实了上述假设合理,请补全他的方案:

	操作	现象
实验Ⅲ	 滴入$KMnO_4$溶液前,先加少量_____固体	第1～9滴溶液滴下,溶液完全褪色所需时间大大缩短

(3)综合上述实验,对于酸性$KMnO_4$溶液与H_2O_2溶液反应速率的影响因素,臧臧进行了总结。下列因素一定能加快反应速率的是_____(填字母序号)。

a.增大$KMnO_4$溶液浓度

b.增大H_2O_2溶液浓度

c.增大H_2SO_4溶液浓度

d.适当升高温度

e.加入合适的催化剂

解析:酸性高锰酸钾作为常见的氧化剂,酸化时加入的酸不能具有氧化性和还原性,所以不能加入硝酸和盐酸。高锰酸钾与过氧化氢反应,过氧化氢作还原剂,产生氧气。在对H_2O_2分解实验开展探究的时候,要充分考虑催化剂对反应速率带来的变化。开展对比探究实验的时候,使用控制变量法,除探究的因素是变量外,其他条件都必须相同。(1)①高锰酸钾作为经常使用的氧化剂,将$KMnO_4$溶液调成酸性所用的酸是硫酸,不能使用盐酸和硝酸,因为盐酸易被高锰酸钾氧化,产生氯气,而硝酸自身具有氧化性,对高锰酸钾的氧化性带来干扰。高锰酸钾与过氧化氢反应,高锰酸钾作氧化剂,锰元素化合价降低,还原为Mn^{2+};而H_2O_2中的氧元素化合价升高,生成O_2。②根据表中数据分析,$c(H_2O_2)$增大,向不同浓度的过氧化氢溶液中滴入高锰酸钾溶液的量不足,产生的气体一样多,说明过氧化氢浓度增大引起的速率异常现象一定不是过氧化氢分解造成的。③由于$c(H_2O_2)>0.02\ mol\cdot L^{-1}$,$H_2O_2$溶液中存在平衡:$2H_2O_2 \rightleftharpoons H_4O_4$,当$c(H_2O_2)=0.031\ 2\ mol\cdot L^{-1}>0.02\ mol\cdot L^{-1}$,$H_2O_2$转化为$H_4O_4$,溶液中的过氧化氢浓度减小,导致速率减小。(2)①第10滴溶液与H_2O_2溶液反应速率剧烈变化,可能是高锰酸钾与H_2O_2反应后生成的Mn^{2+}对H_2O_2分解起到了催化作用。②杰杰设计实验方案证实上述假设合理,因为推测Mn^{2+}对H_2O_2分解起到了催化作用,所以考虑开始就加入少量的硫酸锰固体,以提供Mn^{2+},观察H_2O_2分解速率,验证猜想。(3)增大$KMnO_4$溶液浓度,一定能加快反应速率,故a正确;由题给信息可知,当$c(H_2O_2)>0.02\ mol\cdot L^{-1}$时,$H_2O_2$转化为$H_4O_4$,若继续增大$H_2O_2$溶液浓度,会导致更多的$H_2O_2$转化为$H_4O_4$,不一定能加快反应速率,故b错误;增大$H_2SO_4$浓度,$c(H^+)$增大,$KMnO_4$的氧化性增强,一定能加快反应速率,故c正确;加热到适当温度,反应的活化分子数增多,一定能加快反应速率,故d正确;加入合适的催化剂,降低反应活化能,反应的活化分子数和百分数均增多,一定能加快反应速率,故e正确。

答案:(1)①硫酸　$5H_2O_2+2MnO_4^-+6H^+=2Mn^{2+}+5O_2\uparrow+8H_2O$　②错误;向不同浓度的过氧化氢溶液中滴入高锰酸钾溶液的量不足,产生的气体一样多,说明过氧化氢浓度增大引起的速率异常现象一定不是过氧化氢分解造成的　③H_2O_2转化为H_4O_4,溶液中的过氧化氢浓度减小,导致速率减小

(2)①可能是高锰酸钾与H_2O_2反应后生成的Mn^{2+}对H_2O_2分解起到了催化作用　②硫酸锰

(3)acde

第3课时　活化能

学习任务目标

知道化学反应是有历程的，认识基元反应的活化能对化学反应速率的影响。

○ 问题式预习 ○

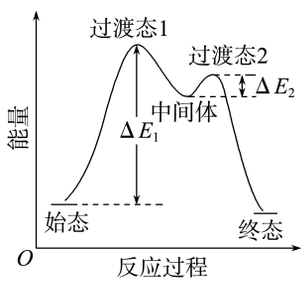
一、基元反应与反应历程

1.基元反应

大多数化学反应并不是经过简单碰撞就能完成的，而往往经过多个反应步骤才能实现。其中的每一步反应都称为基元反应。

2.反应历程

先后进行的基元反应反映了化学反应的反应历程，又称反应机理。每个基元反应的过程一般为始态→过渡态→终态(可能是产物也可能是中间产物或中间体)。



◇判一判

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)化学方程式能准确表示化学反应的真实过程。(×)

(2)催化剂在反应前后化学性质和质量均不变，因此催化剂不参与反应。(×)

二、利用碰撞理论解释影响化学反应速率的因素

1.碰撞理论

(1)有效碰撞

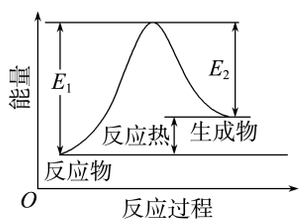
基元反应发生的先决条件是反应物的分子必须发生碰撞，能够发生化学反应的碰撞叫有效碰撞。

(2)活化分子和活化能

①活化分子：具有足够的能量、能够发生有效碰撞的分子。

②活化能：活化分子具有的平均能量与反应物分子具有的平均能量之差。

③化学反应中反应物、生成物的能量与活化能的关系：

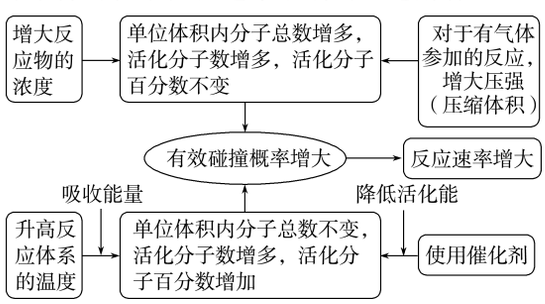


E_1 表示正反应的活化能，E_2 表示活化分子变成生成物分子放出的能量，反应热 $\Delta H=E_1-E_2$。

(3)活化能与化学反应速率的关系

活化能越大，化学反应速率越小；活化能越小，化学反应速率越大。

2.外界条件对化学反应速率影响的理论解释



(1)浓度

反应物的浓度增大→单位体积内的活化分子数增多→单位时间内有效碰撞的次数增多→化学反应速率增大；反之，化学反应速率减小。

(2)压强

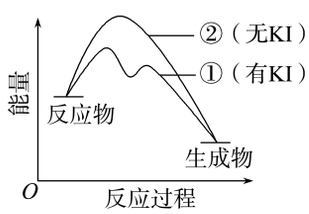
对于有气体参加的反应，缩小容器的容积→反应体系压强增大→反应物的浓度增大→单位体积内的活化分子数增多→单位时间内有效碰撞的次数增多→化学反应速率增大；反之，化学反应速率减小。

○ 任务型课堂 ○

任务 反应历程与能量变化图

探究活动

用 H_2O_2、KI 和洗洁精可完成“大象牙膏”实验(短时间内产生大量泡沫)，某同学根据文献资料对该实验进行探究。



活动1 资料1：H_2O_2 分解的过程中能量变化如图所示，其中①有KI加入，②无KI加入。

你认为KI的作用是什么？

提示：作催化剂。

活动2 资料2：有KI时，反应分以下两个步骤进行：

ⅰ. $H_2O_2+I^- \xlongequal{} H_2O+IO^-$；

ⅱ. $H_2O_2+IO^- \xlongequal{} H_2O+O_2\uparrow+I^-$。

①ⅰ、ⅱ两步反应都是放热反应吗？哪个反应更快？

提示：反应ⅰ是吸热反应，反应ⅱ是放热反应；反应ⅱ的活化能较小，反应更快。

②请写出总反应的化学方程式，总反应速率的快慢由哪一步骤决定？

提示：$2H_2O_2 \xlongequal{KI} 2H_2O+O_2\uparrow$；总反应速率由活化能大的慢反应ⅰ决定。

【任务总结】

快反应、慢反应以及决速步骤

在某个化学反应历程的所有基元反应中，活化能大的基元反应，化学反应速率小，为慢反应；活化能小的基元反应，化学反应速率大，为快反应；整个反应的快慢取决于最慢的那个基元反应，该基元反应为该反应的决速反应，也称决速步骤。

评价活动

1. 下列说法不正确的是 （ ）

A. NaOH溶液与稀盐酸反应的活化能几乎为零

B. 发生有效碰撞的分子一定是活化分子

C. 升高温度和增大压强都可以提高反应体系内活化分子百分数

D. 催化剂可以改变反应的活化能，也可以提高活化分子百分数，但是不能改变反应热

C **解析**：NaOH溶液与稀盐酸反应时，氢氧根离子和氢离子已经是活化离子，故反应的活化能几乎为零，A项正确；由化学反应过程可知，发生有效碰撞的分子一定是活化分子，B项正确；升高温度，活化分子百分数增加，增大压强会增加单位体积内活化分子的数量，并没有增大活化分子的百分数，C项错误；催化剂可以改变反应的活化能，可以提高活化分子百分数，但是不能改变反应热，D项正确。

2. “大象牙膏”实验的主要化学原理为 H_2O_2 在含少量 I^- 的溶液中分解，其机理如下：

$H_2O_2+I^- \longrightarrow H_2O+IO^-$ 慢

$H_2O_2+IO^- \longrightarrow H_2O+O_2+I^-$ 快

已知分解1 mol H_2O_2 放出热量98 kJ，下列有关 H_2O_2 分解的说法正确的是 （ ）

A. 反应速率与 I^- 的浓度有关

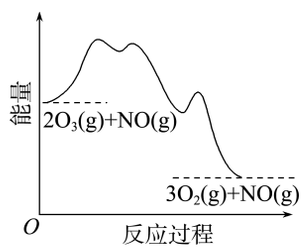
B. IO^- 也是该反应的催化剂

C. 反应的活化能为98 kJ·mol^{-1}

D. $v(H_2O_2)=v(H_2O)=v(O_2)$

A **解析**：反应速率由慢反应步骤决定，而慢反应有 I^- 的参与，因此 I^- 的浓度会影响总反应速率，A正确；IO^- 是反应中间产物，在第二步被消耗，并非催化剂，B错误；98 kJ·mol^{-1} 是反应的焓变（ΔH），而非活化能，活化能与反应路径有关，C错误；根据总反应 $2H_2O_2 \xlongequal{I^-} 2H_2O+O_2\uparrow$，速率关系应为 $v(H_2O_2)=v(H_2O)=2v(O_2)$，D错误。

3. NO催化 O_3 生成 O_2 的过程由以下三步基元反应构成：



第1步：$NO(g)+O_3(g) \xlongequal{} O_2(g)+NO_2(g)$ ΔH_1；

第2步：$NO_2(g) \xlongequal{} NO(g)+O(g)$ ΔH_2；

第3步：$O(g)+O_3(g) \xlongequal{} 2O_2(g)$ ΔH_3。

下列说法正确的是 （ ）

A. 三步基元反应都是放热反应

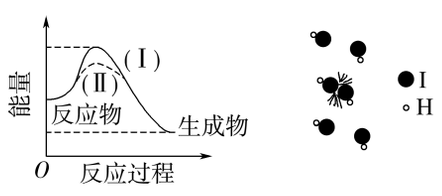
B. 第2步是总反应的决速步骤

C. 该过程共有三种中间产物

D. 总反应 $2O_3(g) \xlongequal{} 3O_2(g)$ 的焓变为 $\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3$

D **解析**：由图可知，第1步反应中反应物的总能量小于生成物的总能量，为吸热反应，A错误；由图可知，第1步反应的活化能最大，故第1步是总反应的决速步骤，B错误；由三步基元反应可知，NO为 O_3 生成 O_2 反应的催化剂，催化剂不改变总反应的焓变，由三步基元反应可知，反应的中间体只有 NO_2 和O两种，C错误；由盖斯定律可知，三步基元反应相加得总反应 $2O_3(g) \xlongequal{} 3O_2(g)$，则 $\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3$，D正确。

4. 下列说法不正确的是 （ ）



甲 乙

A. 图甲中曲线Ⅱ可以表示催化剂降低了反应的活化能

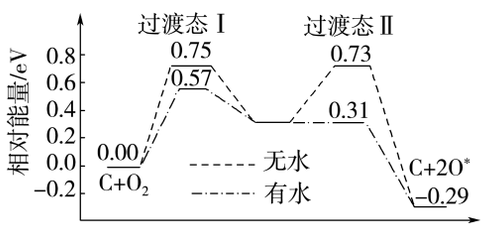
B.图乙中 HI 分子发生了有效碰撞

C.活化能接近于零的反应，当反应物相互接触时，反应瞬间完成，而且温度对其反应速率几乎没有影响

D.图甲所示反应为放热反应

B　**解析**：活化分子之间碰撞时要有合适的取向，这样的碰撞才能使化学键断裂，从而发生化学反应，图乙中分子内化学键未断裂，不是有效碰撞。

5.炭黑可以活化氧分子得到活化氧（O^*），活化氧可以快速氧化 SO_2，从而消除雾霾，其活化过程中的能量变化如图所示。下列说法错误的是　（　　）



A.活性炭可去除水中的悬浮杂质

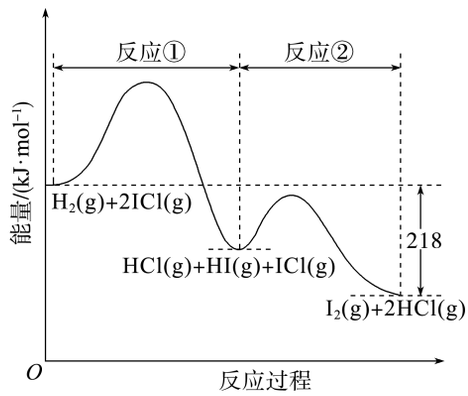
B.生成活化氧的 $\Delta H>0$

C.活化过程中有水时，活化能降低

D.氧化 SO_2 的过程中，炭黑起催化作用

B　**解析**：活性炭具有吸附性，可去除水中的悬浮杂质，A 正确；根据题图，生成活化氧时，反应物的总能量大于生成物的总能量，$\Delta H<0$，B 错误；化学反应过程中存在多步反应的活化能，根据题图分析，整个反应的活化能为活化能较大者，没有水加入的反应活化能为 0.75 eV，有水加入的反应的活化能为 0.57 eV，所以水可使氧分子活化反应的活化能降低，C 正确；活化氧可以快速氧化 SO_2，而炭黑颗粒可以活化氧分子产生活化氧，所以炭黑颗粒是氧化 SO_2 过程中的催化剂，D 正确。

6.已知：$2ICl(g)+H_2(g)\xlongequal{}I_2(g)+2HCl(g)$，该反应分①、②两步进行，其能量曲线如图所示。下列有关说法正确的是　（　　）



A.$ICl(g)+HI(g)\xlongequal{}I_2(g)+HCl(g)$

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

B.反应①的活化能比反应②的大，所以总反应的反应速率取决于第①步反应

C.整个反应过程共有 3 个基元反应

D.增大压强可以提高反应物的活化分子百分数，从而增大反应速率

B　**解析**：由图可得，总反应 $2ICl(g)+H_2(g)\xlongequal{}I_2(g)+2HCl(g)$　$\Delta H=-218\ kJ\cdot mol^{-1}$，则反应②放出的热量小于 218 kJ，放热反应的焓变为负值，则 $ICl(g)+HI(g)\xlongequal{}I_2(g)+HCl(g)$　$\Delta H>-218\ kJ\cdot mol^{-1}$，A 错误；活化能越小反应速率越快，活化能越大反应速率越慢，决定总反应速率的是慢反应，由图可知，反应①的活化能比反应②的大，所以总反应的反应速率取决于第①步反应，B 正确；由图可知，整个反应过程共有 2 个基元反应，C 错误；增大压强只能提高单位体积内活化分子的数目，而不能提高反应物的活化分子百分数，D 错误。

课后素养评价（六）　活化能

建议用时：15分钟

基础巩固

1.在容积可变的容器中发生反应 $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$，当增大压强使容器容积缩小时，化学反应速率增大，其主要原因是　（　　）

A.分子运动速率增大，使反应物分子间的碰撞次数增加

B.反应物分子的能量增加，活化分子百分数增大，有效碰撞次数增加

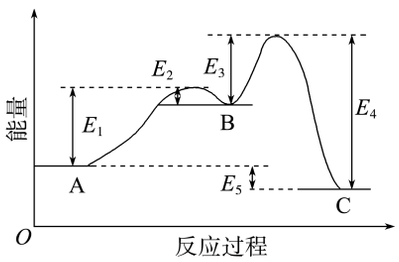
C.活化分子百分数未变，但单位体积内活化分子数增加，有效碰撞次数增加

D.分子间距离减小，使所有的活化分子间的碰撞都成为有效碰撞

C　**解析**：由于温度不变，因此分子运动速率不变，A 错误；由于温度不变，因此反应物分子的能量不变，活化分子百分数不变，B 错误；增大压强使容器容积缩小时，单位体积内反应物浓度增大，则单位体积内活化分子数增加，有效碰撞次数增加，C 正

确;分子间的碰撞不一定是有效碰撞,只有取向合适的且会发生反应的碰撞才是有效碰撞,D错误。

2.某反应由两步反应完成:A→B→C,反应中的能量变化曲线如图所示。下列说法正确的是 (　　)



A.两步反应均为吸热反应

B.反应A→B比反应B→C的速率大

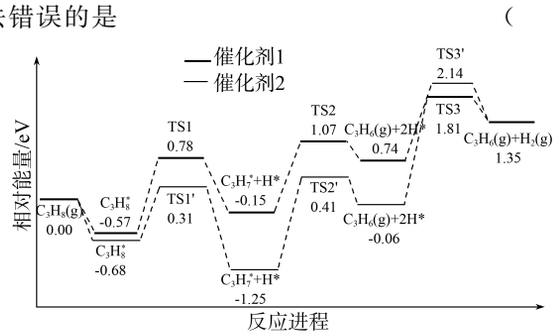
C.三种物质中C最稳定

D.反应A→C的$\Delta H=E_5$ kJ·mol^{-1}

C　**解析**:由图可知,第一步反应为吸热反应,第二步反应为放热反应,A错误;由图可知,第一步反应的活化能比第二步反应的活化能大,即$E_1>E_3$,因此反应A→B比反应B→C速率小,B错误;物质的能量越低越稳定的原则,三种物质中C的能量最低,所以C最稳定,C正确;由图可知,该反应是放热反应,因此A→C的$\Delta H=-E_5$ kJ·mol^{-1},D错误。

拓展提高

3.用计算机模拟单个$C_3H_8(g)$分子在催化剂作用下生成$C_3H_6(g)$的反应历程及相对能量变化如图所示(已知:1 eV=1.6×10^{-19} J;标*的是催化剂表面吸附的物质;N_A为阿伏加德罗常数的值)。下列说法错误的是 (　　)



A.$C_3H_8(g)\rightleftharpoons C_3H_6(g)+H_2(g)$是吸热反应

B.催化效果:催化剂2>催化剂1

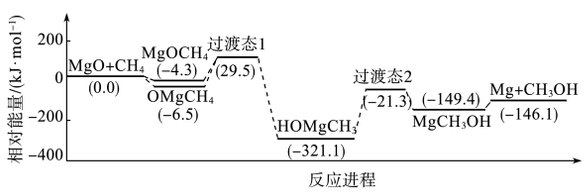
C.使用催化剂1时,决定总反应速率的反应涉及的过渡态为TS1

D.$C_3H_6(g)+H_2(g)\rightleftharpoons C_3H_8(g)$　$\Delta H=-2.16N_A\times10^{-22}$ kJ·mol^{-1}

B　**解析**:由图可知,反应物丙烷的相对能量低于生成物丙烯和氢气的相对能量,丙烷脱氢为吸热反应,A正确;使用催化剂1时决速步骤的活化能(1.35 eV)低于使用催化剂2时决速步骤的活化能(2.20 eV),活化能越低,反应速率越快,催化效果越好,故催化剂1比催化剂2催化效果好,B错误;决速步是反应历程中活化能最大的步骤,使用催化剂1的历程中,第一步(TS1)反应的活化能为1.35 eV,活化能最大,是决速步骤,C正确;图中对应的是单个$C_3H_8(g)$分子分解成$C_3H_6(g)$和$H_2(g)$的能量变化,而热化学方程式对应的是1 mol $C_3H_8(g)$分解成$C_3H_6(g)$和$H_2(g)$的能量变化,即$C_3H_8(g)\rightleftharpoons C_3H_6(g)+H_2(g)$　$\Delta H=+1.6\times10^{-19}\times1.35\times10^{-3}\times N_A$ kJ·mol$^{-1}=+2.16N_A\times10^{-22}$ kJ·mol^{-1},故$C_3H_6(g)+H_2(g)\rightleftharpoons C_3H_8(g)$　$\Delta H=-2.16N_A\times10^{-22}$ kJ·mol^{-1},D正确。

创新应用

4.研究表明,MgO基催化剂广泛应用于CH_4的转化过程,下图是我国科研工作者研究MgO与CH_4作用最终生成Mg与CH_3OH的相对能量-反应进程图。下列说法不正确的是 (　　)



A.MgO与CH_4作用生成Mg与CH_3OH,反应的$\Delta H<0$

B.中间体$OMgCH_4$比$MgOCH_4$更稳定

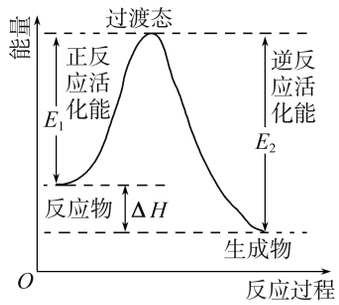
C.该反应的速率控制步骤对应的活化能是299.8 kJ·mol^{-1}

D.$MgOCH_4$转化为$MgCH_3OH$的焓变为145.1 kJ·mol^{-1}

D　**解析**:由图可知,MgO与CH_4作用生成Mg与CH_3OH,生成物的相对能量低于反应物的相对能量,属于放热反应,即$\Delta H<0$,A正确;由图可知,相对能量:$OMgCH_4<MgOCH_4$,能量越低越稳定,则$OMgCH_4$比$MgOCH_4$更稳定,B正确;该反应的速率控制步骤是活化能最大的步骤,即$HOMgCH_3\longrightarrow MgCH_3OH$,对应的活化能是−21.3 kJ·mol^{-1}−(−321.1 kJ·mol^{-1})=299.8 kJ·mol^{-1},C正确;由图可知,$MgOCH_4$转化为$MgCH_3OH$的焓变为−149.4 kJ·mol^{-1}−(−4.3 kJ·mol^{-1})=−145.1 kJ·mol^{-1},D错误。

培优突破 1　化学反应历程与能量变化图像分析

1.过渡态理论与活化能



过渡态理论认为，反应物分子并不只是通过简单碰撞直接形成产物，而是必须经过一个形成活化络合物的过渡状态，并且达到这个过渡状态需要一定的活化能。这与爬山类似，山的最高点便是过渡态。

2.催化机理与反应历程

(1)催化剂特点

①催化剂具有高效性和选择性，某种催化剂对某一反应可能催化活性很强，但对其他反应不一定具有催化作用，可以选用合适的催化剂来调控反应。

②催化剂的催化活性除了与自身成分有关，还与粒径、合成方法等因素以及温度、压强等条件有关，催化剂发挥作用需要维持在活性温度范围内，温度过高，催化活性降低。

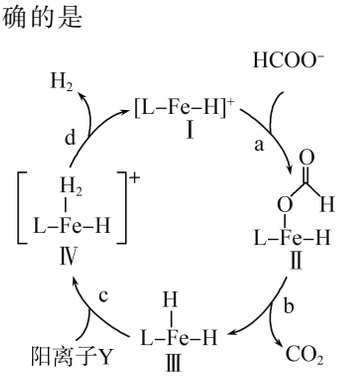
(2)催化剂与反应历程

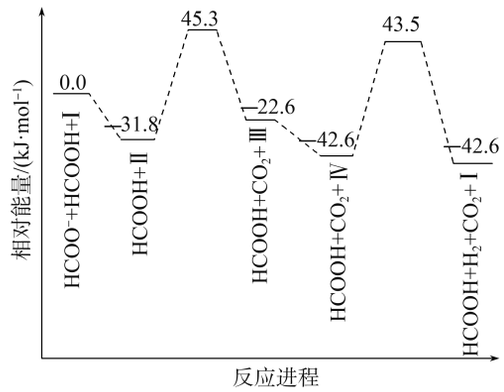
①催化反应历程可表示为扩散→吸附→断键→成键→脱附。

②催化剂通过参与反应改变反应历程、降低反应的活化能来加快反应速率，但不改变平衡状态和反应焓变。活化能越大，反应越难进行。

③复杂反应中的速率控制步骤决定反应的速率，基元反应中活化能(能垒)大的慢反应是决定整个反应速率的关键步骤，故改变温度，活化能大的反应的速率改变程度大。

【典例】甲酸(HCOOH)在催化剂作用下能发生分解，其反应机理和反应进程中的相对能量变化如图所示，下列说法正确的是　　(　　)





A.反应进程中决速步骤的活化能为77.1 kJ·mol^{-1}

B.Ⅲ为反应的催化剂

C.阳离子 Y 为 H^+

D.该过程中有非极性键的断裂与形成

C　**解析：**反应进程中决速步骤的活化能为 86.1 kJ·mol^{-1}，A 错误；反应的起始步为 a，故Ⅰ是反应的催化剂，Ⅲ为中间产物，B 错误；根据Ⅲ＋Y→Ⅳ，由原子守恒及电荷守恒，可知阳离子 Y 为 H^+，C 正确；该过程中形成了非极性键，如 H_2 中的 H—H 键，但无非极性键的断裂，D 错误。

【对点演练】

1.利用下列反应可减少 CO_2 的排放，是实现“双碳”目标的途径之一。

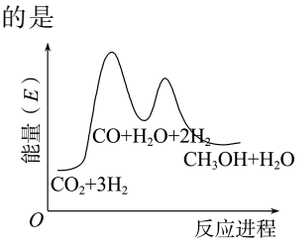
$CO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$　ΔH

我国学者发现 T ℃时，在铜催化剂上二氧化碳加氢的反应机理如下，其中反应Ⅰ为慢反应。

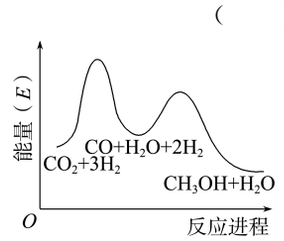
Ⅰ.$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_1=+41.1$ kJ·mol^{-1}

Ⅱ.$CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)$　$\Delta H_2=-90.0$ kJ·mol^{-1}

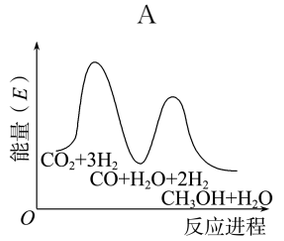
下列反应进程示意图(各物质均为气态)符合题意的是　　(　　)



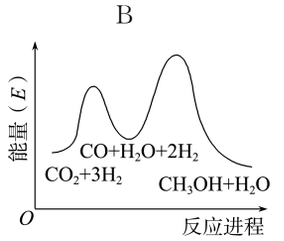
A



B



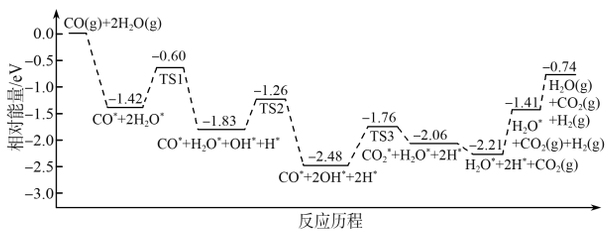
C



D

B　**解析**：由题可知，反应Ⅰ是吸热反应，反应Ⅱ是放热反应，根据盖斯定律知，$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=-48.9\ kJ\cdot mol^{-1}$，总反应是放热反应，又已知反应Ⅰ为慢反应，即所需活化能较大，故B项正确。

2.我国科学家为了实现低温催化水煤气变换反应，合成了一种新型 Au_{15}/MoC 材料。在其催化下的反应历程如图所示，其中吸附在催化剂表面的物质用“*”标注，TS指过渡态。下列说法正确的是　（　　）



A.新型 Au_{15}/MoC 材料可以减小水煤气变换反应的焓变

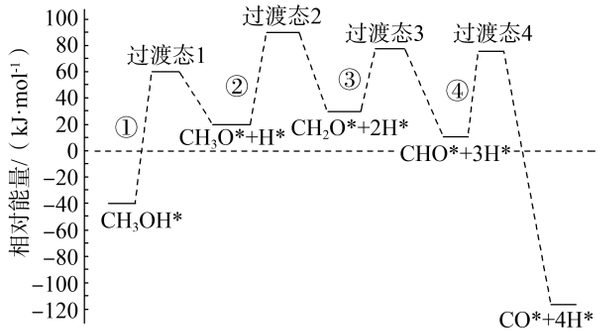
B.该历程中分子从催化剂表面脱附都是吸热过程

C.以TS2为过渡态的反应中有极性键的断裂和形成

D.决定水煤气变换反应速率的基元反应的活化能为0.82 eV

D　**解析**：催化剂只能改变反应活化能，不能改变反应焓变，焓变由反应物和生成物能量决定，A错误；由图可知并不是所有分子从催化剂表面脱附的过程都是吸热的，如 $CO_2*+H_2O*+2H*\longrightarrow CO_2(g)+H_2O*+2H*$，该过程放热，B错误；TS2对应反应为 $H_2O*\rightarrow OH*+H*$，仅断裂 H_2O* 中的O—H极性键，无新极性键形成，C错误；决定反应速率的是活化能最大的基元反应，活化能=[(−0.60)−(−1.42)] eV=0.82 eV，D正确。

3.科学家研究甲醇与水蒸气重整制氢反应机理时，得到的甲醇在Pd(Ⅲ)表面发生解离时的路径与相对能量关系如图所示，其中附在Pd(Ⅲ)表面的物质用*标注。下列说法不正确的是　（　　）



A.该历程中包括四步基元反应

B.②中包含共价键的断裂过程

C.由此历程可知：$CH_3OH^*\longrightarrow CH_3O^*+H^*$　$\Delta H>0$

D.该历程中制约反应速率的基元反应为 $CHO^*+3H^*\longrightarrow CO^*+4H^*$

D　**解析**：由图可知，该历程中包括四个过渡态，因此有四步基元反应，A选项正确；CH_3O^* 中共价键为3个C—H键和1个C—O键，CH_2O^* 中共价键为2个C—H键和1个C—O键，则②中由 $CH_3O^*+H^*\longrightarrow CH_2O^*+2H^*$ 包含C—H键的断裂过程，B选项正确；由图示可知，$CH_3OH^*\longrightarrow CH_3O^*+H^*$　$\Delta H>0$，C选项正确；活化能越大，反应速率越慢，制约反应速率的基元反应为慢反应，由图示可知，①的活化能最大，发生的反应为 $CH_3OH^*\longrightarrow CH_3O^*+H^*$，D选项错误。

第二节　化学平衡

第1课时　化学平衡状态

学习任务目标

知道可逆反应在一定条件下能达到化学平衡状态，能描述化学平衡状态，判断化学反应是否达到平衡。

○ 问题式预习 ○

一、可逆反应

1.概念：同一条件下，同时向<u>正反应方向</u>进行又向<u>逆反应方向</u>进行的反应称为可逆反应。

2.特征：“两同”“双向”“不完全”

(1)“两同”：相同条件，正、逆反应同时进行。

(2)“双向”：正、逆两个方向。

(3)“不完全”:所有反应物都不能完全反应。

◇判一判

判断正误(正确的打“√”,错误的打“×”)。

(1)可逆反应中,加入反应物,反应先向正反应方向进行,停止后,再向逆反应方向进行。　(×)

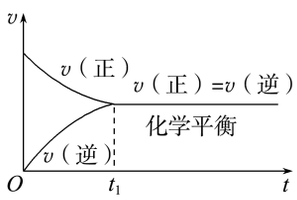
(2)合成氨反应是可逆反应,实际生产中,可通过加入过量 N_2,促使 H_2 完全转化。　(×)

二、化学平衡状态

1.化学平衡状态

在一定条件下的可逆反应,正反应和逆反应的速率相等,反应混合物中各组分的浓度保持不变的状态。

2.化学平衡状态的建立



平衡后正、逆反应速率相等,各物质浓度、体系的组成都不再变化。

3.化学平衡状态的特征

五大特征

- “逆”——研究的对象为可逆反应
- “动”——平衡时反应没有停止,是动态平衡
- “等”——$v_{正}=v_{逆}\neq 0$
- “定”——反应物和生成物的含量(即物质的量、物质的量浓度、质量分数、体积分数等)保持一定
- “变”——条件(浓度、温度、压强等)改变,平衡发生移动,在新条件下建立新平衡。任何化学平衡状态均是暂时的、相对的、有条件的

◇判一判

判断正误(正确的打“√”,错误的打“×”)。

(1)化学平衡状态的建立过程中,正反应速率一定大于逆反应速率。　(×)

(2)处于平衡状态的可逆反应中各物质的物质的量之比一定等于其化学计量数之比。　(×)

(3)只有可逆反应才能建立化学平衡。　(√)

(4)处于平衡状态的可逆反应中,反应物的浓度一定等于生成物的浓度。　(×)

○ 任务型课堂 ○

任务一　判断化学平衡状态

评价活动

1.在恒温恒容的密闭容器中进行反应:$MgCO_3(s)+4H_2(g)\rightleftharpoons MgO(s)+2H_2O(g)+CH_4(g)$,忽略固体体积的变化,下列不能说明该反应达到平衡状态的是　(　　)

A.气体的平均密度不变

B.容器中固体的质量不变

C.$n(H_2O):n(CH_4)=2:1$

D.$v_{正}(H_2)=2v_{逆}(H_2O)$

C　**解析**:根据反应可知,随着反应的进行,气体的质量发生变化,故恒容容器中,气体的密度发生变化,故气体的平均密度不变可以说明反应达到了平衡,故 A 不符合题意;根据反应可知,随着反应的进行,固体的质量发生变化,故固体的质量不变可以说明反应达到了平衡,故 B 不符合题意;反应中 H_2O 和 CH_4 的化学计量数之比为 2∶1,无论反应是否达到平衡,该比值不变,因此不能作为反应达到平衡判断依据,故 C 符合题意;$v_{正}(H_2)=2v_{逆}(H_2O)$ 时,即 $v_{正}(H_2)=v_{逆}(H_2)$,反应达到了平衡,故 D 不符合题意。

2.在一定温度、容积不变的密闭容器里,下列可用来判断可逆反应 $A(g)+3B(g)\rightleftharpoons 2C(g)+2D(s)$ 达到平衡的是　(　　)

①C 的生成速率与 C 的消耗速率相等

②单位时间内生成 a mol A,同时生成 $3a$ mol B

③A、B、C 的浓度不再改变

④混合气体的密度不再改变

⑤混合气体的总压强不再改变

⑥混合气体的总物质的量不再改变

A.①②③④⑤⑥

B.①③④⑤

C.①③④⑤⑥

D.①③⑤⑥

C　**解析**:①C 的生成速率(正反应)与消耗速率(逆反应)相等,说明正、逆反应速率相等,达到平衡,正确;②生成 A 和 B 均为逆反应方向,错误;③A、B、C 浓度不变,说明各组分含量恒定,达到平衡,正确;④恒容条件下,$\rho=\frac{m(气体)}{V}$,D 为固体,反应中气体总质量会变化,密度不变说明气体总质量恒

定，达到平衡，正确；⑤恒温恒容时，总压强与气体总物质的量成正比。反应后气体分子数减少，压强不变说明气体总物质的量不变，达到平衡，正确；⑥气体总物质的量随反应进行而减少，其不变说明反应达平衡，正确；因此可用来判断可逆反应 A(g)＋3B(g)⇌2C(g)＋2D(s)达到平衡的有①③④⑤⑥。

3.一定温度下，在固定容积的密闭容器中发生可逆反应 $mA(g)+nB(g)\rightleftharpoons pC(g)+qD(s)$，当 m、n、p、q 为任意正整数时，下列说法一定能说明反应已达到平衡状态的有　　(　　)

①体系的压强不再发生变化

②气体的密度不再发生变化

③各组分物质的量浓度不再改变

④各组分的质量分数不再改变

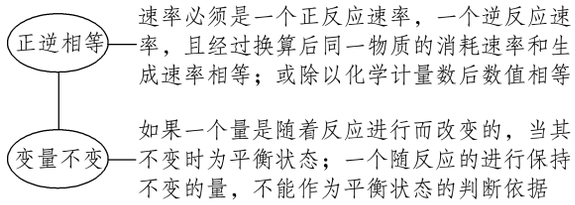
⑤$n(A):n(B):n(C):n(D)=m:n:p:q$

A.1 个　　B.2 个　　C.3 个　　D.4 个

C　**解析**：①若 $m+n=p$，压强始终不变，无法判断，因此不一定正确；②反应过程中气体总质量会发生变化(D 是固体)，而容器容积不变，导致混合气体的密度发生变化，当气体的密度不再变化时，说明反应达到平衡状态，正确；③浓度不变是平衡的直接标志，正确；④质量分数不变说明各物质质量不再变化，达到平衡，正确；⑤物质的量之比等于化学计量数之比是一个特殊的条件，无法确定是否达到平衡，错误。

【任务总结】

(1)判断化学平衡状态的方法——“正逆相等，变量不变”



(2)不能作为“平衡标志”的四种情况

①反应组分的物质的量之比等于化学方程式中相应物质的化学计量数之比。

②恒温恒容下的气体分子总数不变的反应，体系的压强或气体的总物质的量不再随时间变化而变化，如 $2HI(g)\rightleftharpoons H_2(g)+I_2(g)$。

③全是气体参加的且气体分子总数不变的反应，体系的平均相对分子质量不再随时间变化而变化，如 $2HI(g)\rightleftharpoons H_2(g)+I_2(g)$。

④全是气体参加的反应，恒容条件下体系的气体密度保持不变。

课后素养评价(七)　化学平衡状态

建议用时：15分钟

基础巩固

1.向 10 mL 0.2 mol·L^{-1} NaI 溶液中滴加 4～5 滴 0.1 mol·L^{-1} $FeCl_3$ 溶液后，再进行下列实验，其中可证明 $FeCl_3$ 溶液和 NaI 溶液的反应为可逆反应的是　　(　　)

A.再滴加 $AgNO_3$ 溶液，观察是否有 AgI 沉淀产生

B.加入 CCl_4 振荡后，观察下层液体颜色

C.加入 CCl_4 振荡后，观察下层液体颜色，再取上层清液，滴加 $AgNO_3$ 溶液，观察是否有 AgCl 沉淀产生

D.加入 CCl_4 振荡后，观察下层液体颜色，再取上层清液，滴加 KSCN 溶液，观察是否出现红色

D　**解析**：可逆反应的特点是反应不能进行彻底，$FeCl_3$ 和过量的 NaI 反应，若反应后的溶液中仍含有 Fe^{3+}，则说明该反应为可逆反应，所以向充分反应后的溶液中加 KSCN 溶液，溶液变为红色，证明溶液中含有 Fe^{3+}，说明该反应为可逆反应，D 项符合题意。

2.一定条件下的密闭容器中，发生可逆反应 $C(s)+CO_2(g)\overset{高温}{\rightleftharpoons}2CO(g)$。下列说法正确的是　　(　　)

A.CO_2 能完全转化为 CO

B.达到平衡时，反应停止

C.增大 CO_2 的浓度，可加快反应速率

D.达到平衡时，反应物和生成物的浓度一定相等

C　**解析**：可逆反应的特点是反应物无法完全转化，反应物和生成物始终共存，因此 CO_2 不可能完全转化为 CO，A 错误；化学平衡是动态平衡，反应仍在进行(正、逆反应速率相等)，没有停止，B 错误；增加反应物 CO_2 的浓度会提高正反应速率，C 正确；平衡时各物质浓度保持恒定，但具体数值由平衡常数决定，不一定相等，D 错误。

拓展提高

3. AlN是一种新型无机非金属材料，制备原理是$Al_2O_3(s)+N_2(g)+3C(s)\rightleftharpoons 2AlN(s)+3CO(g)$　$\Delta H>0$。1 700 ℃下，在恒容密闭容器中发生该反应，下列情况不能说明反应达到平衡状态的是（　　）

A.气体密度不随时间变化

B.气体平均摩尔质量不随时间变化

C.气体总压强不随时间变化

D.N_2体积分数不随时间变化

B　**解析**：气体的体积为定值，气体的总质量为变量，因此反应过程中气体密度为变量，当气体密度不变时反应达到平衡状态，A不符合题意；N_2和CO的相对分子质量都是28，所以混合气体相对分子质量为定值，故气体平均摩尔质量不再改变不能说明该反应达到平衡，B符合题意；该反应为反应前后气体分子数变大的反应，气体压强不变时反应达到平衡，C不符合题意；氮气体积分数不变时反应达到平衡，D不符合题意。

4. 一定量的氨基甲酸铵置于密闭容器中（容器容积不变，固体体积忽略），在恒温下达到分解平衡：$NH_2COONH_4(s)\rightleftharpoons 2NH_3(g)+CO_2(g)$，可以判断该反应已经达到平衡的是（　　）

A.$v(NH_3)=2v(CO_2)$

B.密闭容器中气体的平均相对分子质量不变

C.密闭容器中混合气体的密度不变

D.密闭容器中氨气的体积分数不变

C　**解析**：化学反应速率之比等于化学计量数之比，任意时刻都有$v(NH_3)=2v(CO_2)$，因此不能凭此判断该反应达到平衡状态，A错误；反应中只有NH_3和CO_2为气体，且二者物质的量之比为2∶1，平均相对分子质量是个定值，其不再变化不能判断反应达到平衡，B错误；恒容容器中，平衡正向移动时气体质量增大，气体密度是个增大的值，气体密度不再变化时说明各组分含量不再变化，反应达到平衡状态，C正确；反应中只有NH_3和CO_2为气体，且二者物质的量之比为2∶1，体积分数等于物质的量分数，则氨气的体积分数是个定值，其不再变化不能判断反应达到平衡状态，D错误。

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

①容器内压强不随时间而变化；②单位时间内，消耗1 mol CO_2同时生成1 mol CO；③气体的密度不随时间而变化；④混合气体的平均摩尔质量不随时间而变化；⑤该反应的焓变不随时间而变化。

A.①④⑤　　B.①②③

C.②③⑤　　D.①②④

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

创新应用

6. 下列反应达到平衡状态的是（　　）

A.$AsO_3^{3-}(aq)+I_2(aq)+2OH^-(aq)\rightleftharpoons AsO_4^{3-}(aq)+2I^-(aq)+H_2O(l)$，$\frac{c(AsO_4^{3-})}{c(AsO_3^{3-})}$不再变化时

B.$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$，该反应的$\Delta H$不变时

C.$2NO(g)+2CO(g)\rightleftharpoons N_2(g)+2CO_2(g)$，当$v(NO)_{生成}=v(CO_2)_{消耗}$时

D.将$SiO_2(s)$和HF(g)放在体积不变的密闭容器中发生反应$SiO_2(s)+4HF(g)\rightleftharpoons SiF_4(g)+2H_2O(g)$，$SiF_4(g)$和$H_2O(g)$的体积比保持不变时

A　**解析**：达到平衡时各物质的浓度保持不变，即$\frac{c(AsO_4^{3-})}{c(AsO_3^{3-})}$不再变化，A正确；只要参加反应物质的物质的量一定，不论化学反应是否达到平衡状态，给定反应的ΔH均不变，B错误；反应必须是向两个方向进行，反应达到平衡，C错误；因$SiO_2(s)$和HF(g)放在体积不变的密闭容器中发生反应，$SiF_4(g)$和$H_2O(g)$都是生成物，在任何情况下二者的体积比总是满足1∶2，D错误。

第2课时　化学平衡常数

学习任务目标

1.认识化学平衡常数是表征反应限度的物理量，知道化学平衡常数的含义，会书写平衡常数表达式。

2.了解浓度商和化学平衡常数的相对大小与反应方向的关系。能利用该关系判断化学反应是否达到平衡及平衡移动的方向。能进行平衡常数、转化率的简单计算。

○ 问题式预习 ○

一、化学平衡常数

1.定义：在一定温度下，当一个可逆反应达到化学平衡状态时，生成物浓度幂之积与反应物浓度幂之积的比值称为化学平衡常数，用符号 K 表示。

2.表达式

对于反应 $mA(g)+n(B)(g)\rightleftharpoons pC(g)+qD(g)$。

(1)浓度商：$Q=\dfrac{c^p(C)\cdot c^q(D)}{c^m(A)\cdot c^n(B)}$（任意时刻时各组分的浓度关系）。

(2)化学平衡常数：$K=\dfrac{c^p(C)\cdot c^q(D)}{c^m(A)\cdot c^n(B)}$（达到平衡时各组分的浓度关系）。

◇写一写

写出下列各反应的平衡常数表达式。

(1) $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$K=\dfrac{c^2(NH_3)}{c(N_2)\cdot c^3(H_2)}$

(2) $\dfrac{1}{2}N_2(g)+\dfrac{3}{2}H_2(g)\rightleftharpoons NH_3(g)$

$K=\dfrac{c(NH_3)}{c^{\frac{1}{2}}(N_2)\cdot c^{\frac{3}{2}}(H_2)}$

(3) $3Fe(s)+4H_2O(g)\rightleftharpoons Fe_3O_4(s)+4H_2(g)$

$K=\dfrac{c^4(H_2)}{c^4(H_2O)}$

3.影响因素：K 只受温度影响，与反应物或生成物的浓度变化无关。

4.意义

(1)K 越大，说明平衡体系中生成物所占的比例越大，正反应进行的程度越大，平衡时反应物的转化率越大。

(2)一般认为，$K>10^5$ 时，该反应进行得基本完全了。

二、转化率及化学平衡常数的简单计算

1.平衡转化率的概念

(1)定义

对于反应：$aA+bB\rightleftharpoons cC+dD$，反应物 A 的转化率可以表示为 $\alpha(A)=$

$$\frac{\text{初始时 A 的物质的量}-\text{平衡时 A 的物质的量}}{\text{初始时 A 的物质的量}}\times 100\%$$

。

特别提醒　对于溶液体系和恒容的气态反应体系，可以用物质的量浓度进行计算。即对于反应 $aA+bB\rightleftharpoons cC+dD$，A 的平衡转化率 $\alpha(A)=\dfrac{A\text{的初始浓度}-A\text{的平衡浓度}}{A\text{的初始浓度}}\times 100\%$。

(2)意义

平衡常数和平衡转化率都可以表示可逆反应的限度，平衡常数基于反应，而平衡转化率基于反应物，因此平衡转化率能更直观地反映某一反应物转化的程度。

2.平衡常数及平衡转化率的相关计算

在容积为 V L 的恒容密闭容器中进行可逆反应：$mA(g)+nB(g)\rightleftharpoons pC(g)+qD(g)$，反应物 A、B 的初始加入量分别为 a mol、b mol，达到化学平衡时，设 A 物质转化的物质的量为 mx mol。

(1)计算模型——“三段式”法

	$mA(g)+nB(g)\rightleftharpoons pC(g)+qD(g)$			
起始量/mol	a	b	0	0
转化量/mol	mx	nx	px	qx
平衡量/mol	$a-mx$	$b-nx$	px	qx

(2)思维模型——三步骤

①巧设未知量，列全三段式：找已知量，设转化量（若能由已知量列三段式就不必设量）。

②提取关键量，找准关系式：依据转化量之比等于化学计量数之比或关键量列等式关系。

③解答设问题，求解问题项：根据求解量，计算问题项。

○ 任务型课堂 ○

任务1 化学平衡常数的意义及影响因素

探究活动

生成碳酸甲乙酯($CH_3OCOOC_2H_5$)的原理为$C_2H_5OCOOC_2H_5$(g)+$CH_3OCOOCH_3$(g)$\rightleftharpoons$2$CH_3OCOOC_2H_5$(g),650 ℃时,反应物配比为1∶1,平衡常数$K=9$。

活动1　该反应的逆反应的平衡常数是多少?若把该反应的化学方程式中各物质的化学计量数改为原来的2倍,平衡常数是多少?

提示:$\frac{1}{9}$;81。正反应与逆反应的平衡常数互为倒数,故逆反应的平衡常数为$\frac{1}{9}$。若将各物质的化学计量数改为原来的2倍,常数互为平方关系,故化学平衡常数为81。

活动2　该温度下,增大压强,平衡常数如何变化?

提示:不变。

【任务总结】

应用平衡常数时的易错点

(1)化学平衡常数不表示反应的快慢,即K大,化学反应速率不一定大。

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

评价活动

1.已知反应①CO(g)+CuO(s)$\rightleftharpoons$$CO_2$(g)+Cu(s)和反应②$H_2$(g)+CuO(s)$\rightleftharpoons$Cu(s)+$H_2O$(g)在某温度下的平衡常数分别为$K_1$和$K_2$,该温度下反应③CO(g)+$H_2O(g)\rightleftharpoons$$CO_2$(g)+$H_2$(g)的平衡常数为$K_3$。下列说法正确的是　(　　)

A.反应①的平衡常数$K_1=\frac{c(CO_2)\cdot c(Cu)}{c(CO)\cdot c(CuO)}$

B.反应③的平衡常数$K_3=\frac{K_1}{K_2}$

C.对于反应③,温度升高,K_3不变

D.对于反应②,增大压强,K_2减小

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

2.298 K时,下列反应的平衡常数如下:

①N_2(g)+O_2(g)$\rightleftharpoons$2NO(g)　　$K_1=1\times10^{-30}$

②2H_2(g)+O_2(g)$\rightleftharpoons$2H_2O(g)　　$K_2=2\times10^{81}$

③2CO_2(g)$\rightleftharpoons$2CO(g)+O_2(g)　　$K_3=4\times10^{-92}$

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

A.NO　　B.H_2O

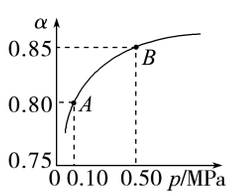
C.CO_2　　D.不能判断

A　**解析**:NO分解反应的$K=\frac{1}{K_1}=10^{30}$,H_2O分解反应的$K=\frac{1}{K_2}=5\times10^{-82}$,$K$越大、反应进行得越完全,A项正确。

任务2 掌握化学平衡常数的有关计算

探究活动

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



活动1　A点时,容器容积为10 L,反应达到平衡后,体系总压强(p)为0.10 MPa。计算反应的平衡常数。

提示:由图可知,0.10 MPa时,SO_2的平衡转化率是80%,即参加反应的$n(SO_2)=2\ mol\times80\%=1.6\ mol$。

	2SO_2(g)+O_2(g)$\rightleftharpoons$2SO_3(g)		
起始/mol	2.0	1.0	0
转化/mol	1.6	0.8	1.6
平衡/mol	0.4	0.2	1.6
$c_{平}$/(mol·L^{-1})	0.04	0.02	0.16

$K=\frac{c^2(SO_3)}{c^2(SO_2)\cdot c(O_2)}=\frac{(0.16)^2}{(0.04)^2\times0.02}=800$。

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

提示:由A到B,温度不变,只增大体系压强,K值不

变，$K(A)=K(B)$。

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

提示：由图可知，平衡时 B 点总压强为 0.50 MPa，SO_2 的平衡转化率是 85%，即参加反应的 $n(SO_2)=2\ mol\times85\%=1.7\ mol$。

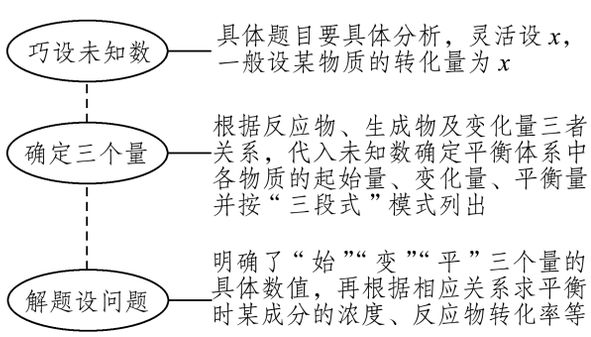
	$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons2SO_3(g)$		
起始/mol	2.0	1.0	0
转化/mol	1.7	0.85	1.7
平衡/mol	0.3	0.15	1.7

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

$$K_p=\frac{p^2(SO_3)}{p^2(SO_2)\cdot p(O_2)}=\frac{\left(\frac{1.7}{2.15}\times0.50\right)^2}{\left(\frac{0.3}{2.15}\times0.50\right)^2\times\left(\frac{0.15}{2.15}\times0.50\right)}。$$

【任务总结】

平衡转化率的解题思路



评价活动

1. 某温度下，$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$ 的平衡常数 $K_1=20$，在同一温度下，反应 $CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$ 的平衡常数 K_2 为（　　）

A.2 500　　B.50

C.0.02　　D.0.05

D　**解析**：$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$ 和 $CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$ 互为可逆反应，化学平衡常数互为倒数，所以 $CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$ 的平衡常数 $K_2=\frac{1}{K_1}=\frac{1}{20}=0.05$。

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

①$2NO_2(g)+NaCl(s)\rightleftharpoons NaNO_3(s)+ClNO(g)$　$\Delta H_1<0$　K_1

②$2NO(g)+Cl_2(g)\rightleftharpoons2ClNO(g)$　$\Delta H_2<0$　K_2

(1)反应 $4NO_2(g)+2NaCl(s)\rightleftharpoons2NaNO_3(s)+2NO(g)+Cl_2(g)$ 的 $\Delta H=$_____（用 ΔH_1、ΔH_2 表示），该反应的平衡常数为_____（用 K_1、K_2 表示）。

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

解析：(1)根据盖斯定律，由①×2－②可得 $4NO_2(g)+2NaCl(s)\rightleftharpoons2NaNO_3(s)+2NO(g)+Cl_2(g)$，则该反应的 $\Delta H=2\Delta H_1-\Delta H_2$，该反应的平衡常数为 $K=\frac{K_1^2}{K_2}$。(2)根据阿伏加德罗定律可知，同温同容时，气体的压强之比等于其物质的量之比，反应过程中容器内的压强减小 10%，则平衡时气体总物质的量为 0.4 mol×(1－10%)＝0.36 mol。设反应中 NO 转化 x mol，则：

	$2NO(g)+Cl_2(g)\rightleftharpoons2ClNO(g)$		
起始量/mol	0.2	0.2	0
转化量/mol	x	$0.5x$	x
平衡量/mol	$0.2-x$	$0.2-0.5x$	x

则有 $0.2-x+0.2-0.5x+x=0.36$，解得 $x=0.08$，故 5 min 内反应的平均速率为 $v(ClNO)=\frac{0.08\ mol}{2\ L\times5\ min}=0.008\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，NO 的平衡转化率 $\alpha_1=\frac{0.08\ mol}{0.2\ mol}\times100\%=40\%$。

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

课后素养评价（八）　化学平衡常数

建议用时：30分钟

基础巩固

1.下列关于平衡常数 K 的说法正确的是　　（　　）

①平衡常数 K 只与温度有关

②改变反应物浓度或反应产物浓度都会改变平衡常数 K

③加入催化剂不改变平衡常数 K

④平衡常数 K 只与温度有关，与浓度、压强无关

A.①②　　B.②③

C.③④　　D.①③

D　**解析**：平衡常数 K 只与温度有关，催化剂不能改变化学平衡，故加入催化剂不改变平衡常数 K，D项符合题意。

2.一定温度下，反应 $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的反应热和化学平衡常数分别为 ΔH 和 K，则相同温度时反应 $4NH_3(g)\rightleftharpoons 2N_2(g)+6H_2(g)$ 的反应热和化学平衡常数为　　（　　）

A.$2\Delta H$ 和 $2K$　　B.$-2\Delta H$ 和 K^2

C.$2\Delta H$ 和 $-2K$　　D.$-2\Delta H$ 和 $\frac{1}{K^2}$

D　**解析**：$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的反应热为 ΔH，相同温度时反应 $2NH_3(g)\rightleftharpoons N_2(g)+3H_2(g)$ 的反应热为 $-\Delta H$，而 $4NH_3(g)\rightleftharpoons 2N_2(g)+6H_2(g)$ 的反应热为 $-2\Delta H$；$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的化学平衡常数为 K，相同温度时反应 $2NH_3(g)\rightleftharpoons N_2(g)+3H_2(g)$ 的化学平衡常数为 $\frac{1}{K}$，则相同温度时反应 $4NH_3(g)\rightleftharpoons 2N_2(g)+6H_2(g)$ 的化学平衡常数为 $\frac{1}{K^2}$，故D项符合题意。

3.已知反应 $4NH_3(g)+O_2(g)+4NO(g)\rightleftharpoons 4N_2(g)+6H_2O(g)$，下列说法正确的是　　（　　）

A.上述反应的 $\Delta S<0$

B.上述反应的平衡常数 $K=\frac{c^4(N_2)}{c^4(NH_3)\cdot c(O_2)\cdot c^4(NO)}$

C.上述反应中消耗 1 mol NH_3，转移电子的数目为 $2\times6.02\times10^{23}$

D.使用合适的催化剂可以提高活化分子百分率，增大反应速率

D　**解析**：反应为气体分子数增大的反应，熵变 $\Delta S>0$，A错误；平衡常数应为 $K=\frac{c^4(N_2)\cdot c^6(H_2O)}{c^4(NH_3)\cdot c(O_2)\cdot c^4(NO)}$，B错误；1 mol NH_3 中N从 $-3\rightarrow0$，失去 3 mol 电子，消耗 1 mol NH_3 转移 $3\times6.02\times10^{23}$ 个电子，C错误；催化剂可降低活化能，提高活化分子百分率，增大反应速率，D正确。

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

$2NO(g)\rightleftharpoons N_2(g)+O_2(g)$　$K_1=1\times10^{30}$

$2H_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2H_2O(g)$　$K_2=2\times10^{81}$

$2CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)+O_2(g)$　$K_3=4\times10^{-92}$

以下说法正确的是　　（　　）

A.该温度下，NO分解产生 O_2 的反应的平衡常数表达式为 $K_1=c(N_2)\cdot c(O_2)$

B.该温度下，水分解产生 O_2，此反应的平衡常数的数值约为 5×10^{-80}

C.该温度下，NO、H_2O、CO_2 三种化合物分解产生 O_2 的倾向由大到小的顺序为 $NO>H_2O>CO_2$

D.以上说法都不正确

C　**解析**：由化学平衡常数定义可知 $K_1=\frac{c(N_2)\cdot c(O_2)}{c^2(NO)}$，A项错误；该温度下，水分解反应的平衡常数为 $\frac{1}{K_2}=\frac{1}{2\times10^{81}}=5\times10^{-82}$，B项错误；该温度下，NO、$H_2O$、$CO_2$ 三种化合物分解产生 O_2 的反应的化学平衡常数分别为 1×10^{30}、5×10^{-82}、4×10^{-92}，所以产生 O_2 的倾向：$NO>H_2O>CO_2$，C项正确、D项错误。

5.在 1 L 恒容密闭容器中充入 CO_2 和 H_2，发生反应 $CO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$，所得实验数据如下表所示：

实验编号	温度/℃	起始时物质的量/mol		平衡时物质的量/mol
		$n(CO_2)$	$n(H_2)$	$n(CH_3OH)$
①	150	0.23	0.19	0.03
②	200	0.10	0.26	0.02
③	200	0.17	a	0.01

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

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

	$CO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$			
$c_{始}/(mol\cdot L^{-1})$	0.23	0.19	0	0
$\Delta c/(mol\cdot L^{-1})$	0.03	0.09	0.03	0.03
$c_{平}/(mol\cdot L^{-1})$	0.2	0.1	0.03	0.03

实验①反应的平衡常数 $K=\dfrac{0.03\times0.03}{0.2\times0.1^3}=4.5$。实验②反应达到平衡时 H_2 的转化率为 $\dfrac{0.02\ mol\times3}{0.26\ mol}\times100\%\approx23.1\%$。实验②和实验③的温度相同，平衡常数相同，则 $\dfrac{0.02\times0.02}{(0.1-0.02)\times(0.26-0.02\times3)^3}=\dfrac{0.01\times0.01}{(0.17-0.01)\times(a-0.03)^3}$，解得 $a=0.13$。

答案：4.5　23.1%　0.13

拓展提高

6. 一定温度下，在容积为 2 L 的密闭容器中发生反应：$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$，部分数据见下表(表中 $t_2>t_1$)：

反应时间/min	$n(CO)$/mol	$n(H_2O)$/mol	$n(CO_2)$/mol	$n(H_2)$/mol
0	1.20	0.60	0	0
t_1	0.80			
t_2		0.20		

下列说法正确的是　(　　)

A. 反应在 t_1 min 内的平均速率为 $v(H_2)=\dfrac{0.4}{t_1}\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

B. 平衡时 CO 的转化率为 66.67%

C. 该温度下反应的平衡常数为 1.00

D. 其他条件不变，若起始时 $n(CO)=0.60$ mol，$n(H_2O)=1.20$ mol，则平衡时 $n(CO_2)=0.20$ mol

C　**解析**：由表中数据可知，反应在 t_1 min 内消耗 0.40 mol CO(g) 和 0.40 mol H_2O(g)，同时生成 0.40 mol H_2，则有 $v(H_2)=\dfrac{0.4\ mol}{t_1\ min\times2\ L}=\dfrac{0.2}{t_1}mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，A 错误；在 t_1 min 内消耗 0.40 mol H_2O(g)，此时剩余0.20 mol H_2O(g)，而 t_2 min 时 $n(H_2O)$仍为 0.20 mol，则 t_1 min 时该反应达到平衡状态，故平衡时 CO 的转化率为 $\dfrac{0.40\ mol}{1.20\ mol}\times100\%\approx33.33\%$，B 错误；据“三段式法”计算：

	$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$			
起始浓度/(mol·L⁻¹)	0.60	0.30	0	0
转化浓度/(mol·L⁻¹)	0.20	0.20	0.20	0.20
平衡浓度/(mol·L⁻¹)	0.40	0.10	0.20	0.20

则该温度下反应的平衡常数为 $K=\dfrac{c(CO_2)\cdot c(H_2)}{c(CO)\cdot c(H_2O)}=\dfrac{0.20\times0.20}{0.40\times0.10}=1.00$，C 正确；$n(CO_2)=0.40$ mol，D 错误。

7. (1) 已知 Fe^{3+} 与 SCN^-、F^- 的反应在溶液中存在以下平衡：

$Fe^{3+}+6SCN^-\rightleftharpoons\underset{(红色)}{[Fe(SCN)_6]^{3-}}$　K_1；$Fe^{3+}+6F^-\rightleftharpoons\underset{(无色)}{[FeF_6]^{3-}}$　K_2，向含 $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ 的溶液中加入 NaF 后，溶液颜色由红色转变为无色。若该反应是可逆反应，其离子方程式为_____，平衡常数为_____(用 K_1 和 K_2 表示)。

(2) 溶于水的 CO_2 只有部分转化为 H_2CO_3(aq)，大部分以水合 CO_2 的形式存在，水合 CO_2 可用 CO_2(aq)表示。已知 25 ℃时，$H_2CO_3(aq)\rightleftharpoons CO_2(aq)+H_2O(l)$的平衡常数 $K=600$，正反应的速率可表示为 $v(H_2CO_3)=k_1\cdot c(H_2CO_3)$，逆反应的速率可表示为 $v(CO_2)=k_2\cdot c(CO_2)$，则 $k_2=$_____(用含 k_1 的代数式表示)。

(3) 在一定温度下，向容积固定的密闭容器中加入足量的 C(s) 和 1 mol H_2O(g)，起始压强为 0.2 MPa 时，发生下列反应生成水煤气：

Ⅰ. $C(s)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2(g)$　$\Delta H_1=+131.4\ kJ\cdot mol^{-1}$

Ⅱ. $CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$　$\Delta H_2=-41.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

反应达到平衡时，H_2O(g)的转化率为 50%，CO 的物质的量为 0.1 mol。此时，整个体系_____(填“吸收”或“放出”)热量_____ kJ。

解析：(1) 向含 $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ 的溶液中加入 NaF

后，溶液颜色由红色转变为无色，说明$[Fe(SCN)_6]^{3-}$和氟离子转化为$[FeF_6]^{3-}$，其离子方程式为$[Fe(SCN)_6]^{3-}+6F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-}+6SCN^-$，$Fe^{3+}+6F^- \rightleftharpoons \underset{(无色)}{[FeF_6]^{3-}}$和$Fe^{3+}+6SCN^- \rightleftharpoons \underset{(红色)}{[Fe(SCN)_6]^{3-}}$相减得到$[Fe(SCN)_6]^{3-}+6F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-}+6SCN^-$，所以其平衡常数为$\frac{K_2}{K_1}$。

(2)当反应达到平衡时，正反应速率等于逆反应速率，则由$v(H_2CO_3)=v(CO_2)$可得，$k_1 \cdot c(H_2CO_3)=k_2 \cdot c(CO_2)$，$\frac{k_1}{k_2}=\frac{c(CO_2)}{c(H_2CO_3)}=K=600$，解得$k_2=\frac{k_1}{600}$。

(3)设反应达平衡时，反应Ⅰ消耗x mol $H_2O(g)$，反应Ⅱ消耗y mol $H_2O(g)$，由题中信息可得：

	$C(s)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g)+H_2(g)$		
起始量/mol	1	0	0
变化量/mol	x	x	x

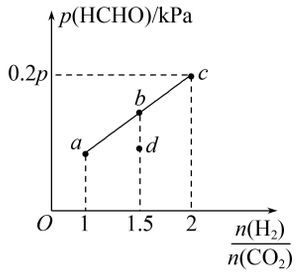
	$CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$			
起始量/mol	x	$1-x$	0	x
变化量/mol	y	y	y	y
平衡量/mol	$x-y$	$1-x-y$	y	$x+y$

则$x+y=50\%\times1$，$x-y=0.1$，解得$x=0.3$，$y=0.2$，故整个体系的热量变化为$+131.4\ kJ \cdot mol^{-1}\times0.3\ mol-41.1\ kJ \cdot mol^{-1}\times0.2\ mol=+31.2\ kJ$(吸收热量)。

答案：(1)$[Fe(SCN)_6]^{3-}+6F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-}+6SCN^-$　$\frac{K_2}{K_1}$　(2)$\frac{k_1}{600}$　(3)吸收　31.2

创新应用

8. T ℃时，向容积为2 L的恒容密闭容器中充入1 mol CO_2和一定量的H_2发生反应：$CO_2(g)+2H_2(g) \rightleftharpoons HCHO(g)+H_2O(g)$，达到平衡时，HCHO的分压(分压＝总压×物质的量分数)与初始$\frac{n(H_2)}{n(CO_2)}$的关系如图所示。已知：初始加入1 mol CO_2和2 mol H_2时，容器内气体的总压强为1.2p kPa。下列说法正确的是　(　)



A.c点时容器内气体的总压强为0.9p kPa

B.d点：$Q_p>K_p$

C.10 min时反应到达c点对应状态，则0～10 min用CO_2表示的平均反应速率为0.05 mol·L^{-1}·min^{-1}

D.c点时，再加入$CO_2(g)$和$H_2O(g)$，使二者分压均增大0.1p，平衡不移动

D　**解析**：c点时反应达到平衡，列三段式分析：

	$CO_2(g)+2H_2(g) \rightleftharpoons HCHO(g)+H_2O(g)$			
起始量/mol	1	2	0	0
变化量/mol	x	$2x$	x	x
平衡量/mol	$1-x$	$2-2x$	x	x

则平衡时容器内气体的压强：$p(平衡)=\frac{3-x}{3}\times1.2p$ kPa，平衡时甲醛的分压：$p(HCHO)=x(HCHO)\times p(平衡)=\frac{x}{3-x}\times\frac{3-x}{3}\times1.2p$ kPa$=0.4x \cdot p$kPa，根据图像，c点时反应达到平衡，$p(HCHO)=0.2p$ kPa，故$0.4x \cdot p=0.2p$，解得$x=0.5$，故$p(平衡)=p$ kPa，A错误；d点时，$Q_p<K_p$，B错误；$v(CO_2)=\frac{\Delta c}{\Delta t}=\frac{\frac{0.5}{2}}{10}\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}=0.025\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$，C错误；$c$点时，再加入$CO_2(g)$和$H_2O(g)$，使二者分压均增大0.1$p$，则此时$Q_p=\frac{p(H_2O) \cdot p(HCHO)}{p(CO_2) \cdot p^2(H_2)}=\frac{(0.2p+0.1p)\times0.2p}{(0.2p+0.1p)\times(0.4p)^2}=\frac{0.3p\times0.2p}{0.3p\times(0.4p)^2}=\frac{5}{4p}=K_p$，平衡不移动，D正确。

第3课时　浓度、压强对化学平衡的影响

学习任务目标

1.认识反应条件对化学平衡的影响，能运用化学反应原理分析影响化学平衡的因素，初步学会运用控制变量研究化学反应。

2.通过实验探究，了解浓度、压强对化学平衡状态的影响。

3.能运用浓度、压强对化学平衡的影响规律，推测平衡移动方向及转化率等相关物理量的变化，能选择和优化化学反应的条件。

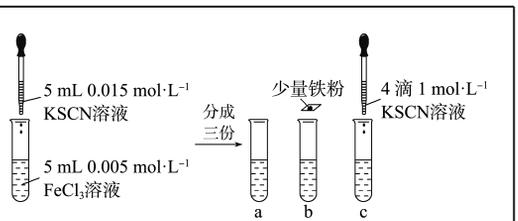
○ 问题式预习 ○

一、浓度对化学平衡的影响

1.实验探究

(1)实验原理：$FeCl_3$ 溶液与 KSCN 溶液的反应体系中存在平衡：Fe^{3+}（浅黄色）$+3SCN^-$（无色）$\rightleftharpoons Fe(SCN)_3$（红色）。

(2)实验步骤、现象和结论：

实验步骤			
实验现象	a 试管	b 试管	c 试管
	保持红色，起对照作用	溶液颜色变浅	溶液颜色变深
实验结论	b 试管中加入 Fe 粉后，发生反应 $Fe+2Fe^{3+}=3Fe^{2+}$，$c(Fe^{3+})$ 减小，$Fe(SCN)_3$ 的浓度减小，溶液颜色变浅，即化学平衡向逆反应方向移动；c 试管中滴入 KSCN 溶液后，$c(SCN^-)$ 增大，$Fe(SCN)_3$ 的浓度增大，溶液颜色变深，即化学平衡向正反应方向移动		

2.浓度对化学平衡的影响规律（其他条件不变）

(1)当可逆反应达到平衡时，在其他条件不变的情况下，若增大反应物浓度（或减小生成物浓度），平衡向正反应方向移动；同理，若减小反应物浓度（或增大生成物浓度），平衡向逆反应方向移动。

(2)根据浓度商与平衡常数的大小关系，判断化学平衡移动的方向。

当 $Q=K$ 时，可逆反应处于平衡状态。

当 $Q<K$ 时，化学平衡正向移动，直到达到新的平衡状态。

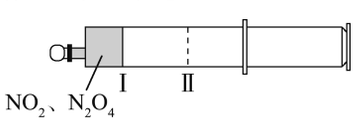
当 $Q>K$ 时，化学平衡逆向移动，直到达到新的平衡状态。

二、压强对化学平衡的影响

1.实验探究

(1)实验原理：NO_2 反应生成 N_2O_4 的体系中存在平衡：$2NO_2(g)$（红棕色）$\rightleftharpoons N_2O_4(g)$（无色）。

(2)实验操作、现象及结论：



①活塞由Ⅱ处推到Ⅰ处

实验现象及结论：气体体积减小，浓度增大，气体颜色变深，后因平衡正向移动消耗了 NO_2，所以气体颜色又逐渐变浅。

②活塞由Ⅰ处拉到Ⅱ处

实验现象及结论：气体体积增大，浓度减小，气体颜色变浅，后因平衡逆向移动生成更多的 NO_2，所以气体颜色又逐渐变深。

2.压强对化学平衡的影响规律（其他条件不变）

(1)有气体参与的反应

①增大压强（减小容器的容积），会使化学平衡向气体体积缩小的方向移动；

②减小压强（增大容器的容积），会使化学平衡向气体体积增大的方向移动；

③对于反应前后气体的总体积没有变化的可逆反应，增大或减小压强都不能使化学平衡发生移动。

(2)无气体参与的反应

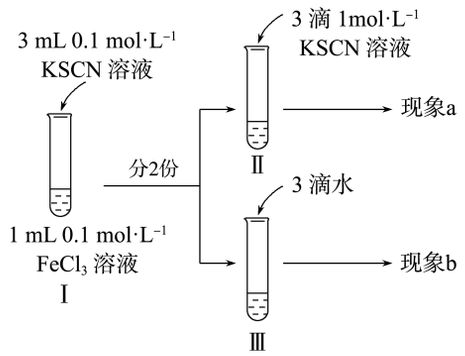
当平衡混合物中都是固态或液态物质时，改变压强后化学平衡一般不发生移动。

○ 任务型课堂 ○

任务1 探究浓度对化学平衡的影响

评价活动

1.为探究浓度对化学平衡的影响，某同学进行如图实验。下列说法不正确的是　　(　　)



A.该实验通过观察溶液颜色变化来判断生成物浓度的变化

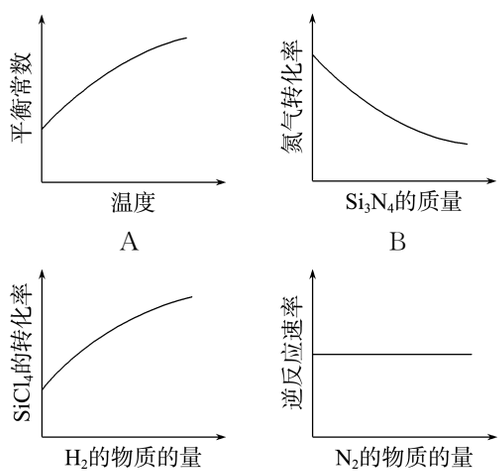
B.实验Ⅱ中加3滴KSCN溶液后，溶液颜色变深，说明平衡常数变大

C.实验Ⅱ中的溶液比实验Ⅲ中的溶液的红色更深，即可证明增加反应物浓度，平衡正向移动

D.实验Ⅲ中加3滴水的目的是保证溶液体积与实验Ⅱ中的一致，是对比实验

B　**解析**：实验Ⅱ中加3滴KSCN溶液后，溶液颜色变深，表明平衡正向移动，但不能说明平衡常数变大，B错误。

2.氮化硅陶瓷可用于制造发动机，其制备反应如下：$3SiCl_4(g)+2N_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons Si_3N_4(s)+12HCl(g)\quad \Delta H<0$。该反应在恒容的密闭容器中达到平衡后，若仅改变图中横坐标的值，则下列图像合理的是　　(　　)



C　**解析**：$3SiCl_4(g)+2N_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons Si_3N_4(s)+12HCl(g)\quad \Delta H<0$，升高温度，平衡逆向移动，平衡常数减小，A图像不合理；Si_3N_4呈固态，增大Si_3N_4的质量，对反应物和生成物的浓度不产生影响，则氮气的转化率不变，B图像不合理；在恒容的密闭容器中，增大H_2的物质的量，从而增大了$c(H_2)$，平衡正向移动，$SiCl_4$的转化率增大，C图像合理；增大N_2的物质的量，从而增大$c(N_2)$，平衡正向移动，正、逆反应速率均增大，D图像不合理。

3.常温下，水溶液中的反应$Fe^{3+}+SCN^-\rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$达到平衡时，$c(SCN^-)=0.10\ mol\cdot L^{-1}$，$c(Fe^{3+})=0.04\ mol\cdot L^{-1}$，$c[Fe(SCN)^{2+}]=0.68\ mol\cdot L^{-1}$。回答下列问题：

(1)该反应的平衡常数$K=$_____。

(2)加水稀释至原溶液体积的2倍，平衡将向_____(填“正”或“逆”)反应方向移动，达到新平衡时，$c(Fe^{3+})$_____(填“>”“=”或“<”)$0.02\ mol\cdot L^{-1}$。

解析：(1)该反应的平衡常数$K=\dfrac{c[Fe(SCN)^{2+}]}{c(Fe^{3+})\cdot c(SCN^-)}=\dfrac{0.68}{0.10\times0.04}=1.7\times10^2$。

(2)加水稀释至原溶液体积的2倍，各离子的浓度均变为原浓度的$\dfrac{1}{2}$，浓度商$Q=\dfrac{0.34}{0.05\times0.02}=3.4\times10^2>K$，平衡向逆反应方向移动。

答案：(1)1.7×10^2　(2)逆　>

【任务总结】

深度探究浓度对化学平衡的影响

(1)浓度对化学平衡移动的影响中的“浓度”是指与反应有关的气体的浓度或溶液中参加反应的离子浓度。

(2)增加固体或纯液体的量，平衡不移动。

(3)适当增大廉价的反应物的浓度，使化学平衡向正反应方向移动，可提高价格较高的原料的转化率，从而降低生产成本。

任务2 探究压强对化学平衡的影响

评价活动

1.“碳储科学”主要研究方向涉及CO_2的捕获、转化等领域。高浓度的K_2CO_3溶液可作为CO_2的捕获剂，为了更好地捕获CO_2，应控制压强　　(　　)

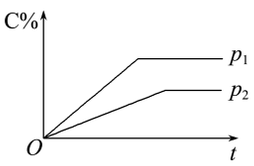
A.为常压　　B.高于常压

C.低于常压　　D.无法确定

B　**解析**：反应$K_2CO_3(aq)+CO_2(g)+H_2O(l)\rightleftharpoons 2KHCO_3(aq)$为气体体积缩小的反应，加压可

增大 CO_2 在 K_2CO_3 溶液中的溶解度，有利于平衡正向移动，便于吸收 CO_2。

2. 可逆反应 $aA(g)+bB(g)\rightleftharpoons pC(g)$，C%（产物 C 的体积分数）与压强的关系如图所示，下列结论正确的是（　　）



A. $p_1<p_2$　$a+b<p$

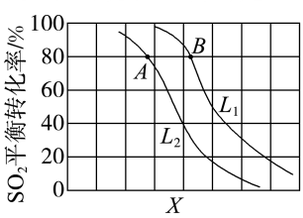
B. $p_1>p_2$　$a+b>p$

C. $p_1>p_2$　$a+b<p$

D. $p_1<p_2$　$a+b>p$

B　**解析**：A、B、C 全是气体，根据“先拐先平数值大”，由图可知 p_1 曲线先达到平衡，则 p_1 大于 p_2，p_1 达到平衡时 C% 大于 p_2，说明压强增大，平衡往正反应方向移动，则正反应方向是气体物质的量减小的方向，$a+b>p$。

3. 生产硫酸的主要反应之一为 $2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$　$\Delta H<0$。图中 $L(L_1、L_2)$、X 可分别代表压强或温度。下列说法正确的是（　　）



A. X 代表压强

B. $L_1>L_2$

C. A、B 两点对应的平衡常数相同

D. 一定温度下，当混合气体中 $n(SO_2)：n(O_2)：n(SO_3)=2：1：2$ 时，反应一定达到平衡状态

B　**解析**：因该反应的正反应是一个气体分子数减少的反应，增大压强，平衡向正反应方向移动，二氧化硫的平衡转化率应增大，因此 L 代表压强，X 代表温度，且 $L_1>L_2$，故 A 项错误，B 项正确；由上述分析可知，X 代表温度，A、B 两点的温度不同，则化学平衡常数不同，故 C 项错误；一定温度下，当混合气体中 $n(SO_2)：n(O_2)：n(SO_3)=2：1：2$ 时，混合物中各组分的浓度不一定保持不变，故反应不一定达到平衡状态，故 D 项错误。

4. 合成气用于合成氨时需除去 CO，发生反应：$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$　$\Delta H<0$。下列措施中能使 $\frac{n(CO_2)}{n(H_2O)}$ 增大的是（　　）

A. 恒温恒容下充入 He(g)

B. 降低温度

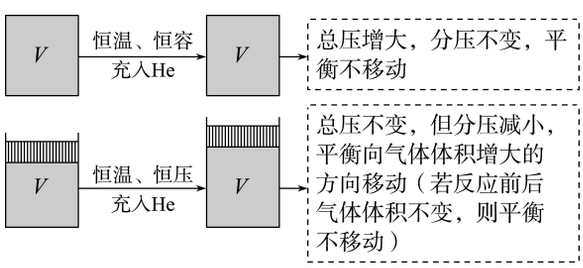
C. 增大压强

D. 再通入一定量的水蒸气

B　**解析**：恒温恒容下充入 He(g)，平衡不移动，则 $\frac{n(CO_2)}{n(H_2O)}$ 不变，A 错误；正反应为放热反应，降低温度，平衡正向移动，则 $\frac{n(CO_2)}{n(H_2O)}$ 增大，B 正确；增大压强，平衡不移动，则 $\frac{n(CO_2)}{n(H_2O)}$ 不变，C 错误；再通入一定量的水蒸气，平衡正向移动，但水蒸气的物质的量增大，则 $\frac{n(CO_2)}{n(H_2O)}$ 减小，D 错误。

【任务总结】

充入“惰性”气体对化学平衡的影响



课后素养评价（九）　浓度、压强对化学平衡的影响

建议用时：15分钟

基础巩固

1. 实验室配制碘水时，通常将 I_2 溶于 KI 溶液：$I_2(aq)+I^-(aq)\rightleftharpoons I_3^-(aq)$。关于该溶液，下列说法正确的是（　　）

A. 加入苯，平衡逆向移动

B. 滴入淀粉溶液，不变蓝

C. 加水稀释，平衡正向移动

D. 加少量 $AgNO_3$ 固体，平衡正向移动

A　**解析**：I_2 易溶于苯，反应物浓度减小，平衡逆向移动，A 正确；$I_2(aq)+I^-(aq)\rightleftharpoons I_3^-(aq)$ 为可逆反应，溶液中含有 I_2，滴入淀粉溶液后会变蓝，B 错误；加水稀释，反应物和生成物浓度均减小，根据勒夏特列原理，平衡向粒子数目增大的方向移动，即平衡逆向移动，C 错误；加少量 $AgNO_3$ 固体，银离子与碘离子反应生成碘化银沉淀，碘离子的浓度减小，平衡逆向移动，D 错误。

2.在密闭容器中，一定量混合气体发生反应：xA(g)＋yB(g)⇌zC(g)，平衡时测得C的浓度为0.50 mol·L^{-1}。保持温度不变，将容器的容积压缩到原来的一半，再达到平衡时，测得C的浓度变为0.90 mol·L^{-1}。下列有关判断不正确的是（　　）

A.C的体积分数减小

B.化学平衡常数减小

C.在建立新平衡的过程中，$v_{逆}$逐渐减小

D.$x+y<z$

B　**解析**：温度不变，将容器的容积压缩到原来的一半，如果平衡不移动，C的浓度应该是1.00 mol·L^{-1}，但是达到新平衡时，测得C的浓度变为0.90 mol·L^{-1}，说明平衡逆向移动，C的物质的量减小，体积分数减小，故A正确；温度不变，化学平衡常数不变，故B错误；平衡逆向移动，说明逆反应速率大于正反应速率，$v_{逆}$要逐渐减小，故C正确；根据勒夏特列原理，加压，平衡向气体体积减小的方向移动，则$x+y<z$，故D正确。

3.一定温度下，在容积可变的反应器中加入足量CuO_2(s)，发生反应：2CuO_2(s)⇌2CuO(s)＋O_2(g)，达到平衡1时测得气体压强为p_1 kPa，浓度为c_1 mol·L^{-1}。保持温度不变，将反应器的容积压缩至原来的一半，压缩后保持容积不变，达到平衡2时测得气体压强为p_2 kPa，浓度为c_2 mol·L^{-1}。下列推断正确的是（　　）

A.$p_2=2p_1$，$2c_2=c_1$

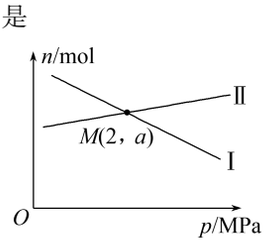
B.$2p_2=p_1$，$c_2=2c_1$

C.$p_2=2p_1$，$c_2=2c_1$

D.$p_2=p_1$，$c_2=c_1$

D　**解析**：平衡常数只与温度有关，温度不变，平衡常数不变，压缩后平衡常数为$K_p=p(O_2)$、$K=c(O_2)$，即两次平衡的O_2的浓度和压强都不变，D正确。

4.一定温度下，向一密闭容器中充入1 mol CH_4和足量$CaCO_3$发生反应：$CaCO_3$(s)＋CH_4(g)⇌CaO(s)＋2CO(g)＋2H_2(g)　$\Delta H>0$，测得平衡时CH_4、H_2的物质的量与压强的关系如图所示。下列叙述正确的是（　　）



A.平衡时再充入CH_4，上述反应的ΔH增大

B.随着压强增大，反应的平衡常数K减小

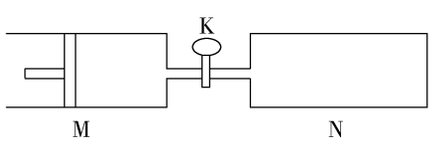
C.$v(CH_4)_{正}$∶$v(H_2)_{逆}$＝1∶2时，反应达到平衡状态

D.M点产物总分压与CH_4的分压之比为1∶2

C　**解析**：反应的焓变ΔH只与反应的始态和终态有关，与反应物的用量、是否充入气体无关，因此平衡时再充入CH_4，ΔH不变，A错误；平衡常数K只与温度有关，题目中温度恒定，因此无论压强如何变化，K都保持不变，B错误；反应达到平衡时正、逆反应速率相等，由$v(CH_4)_{正}$∶$v(H_2)_{逆}$＝1∶2可得$2v(CH_4)_{正}=v(H_2)_{逆}$，根据速率之比等于化学计量数之比，有$2v(CH_4)_{逆}=v(H_2)_{逆}$，故$v(CH_4)_{正}=v(CH_4)_{逆}$，反应达到平衡状态，C正确；M点时CH_4和H_2的物质的量相等，即$n(CH_4)=n(H_2)=a$，根据反应，生成的CO与H_2的物质的量相等，因此$n(CO)=a$，产物总物质的量为$n(CO)+n(H_2)=2a$，CH_4的物质的量为a，恒温恒容下，分压之比等于物质的量之比，因此产物总分压与CH_4分压之比为$2a∶a=2∶1$，而非1∶2。D错误。

拓展提高

5.如图所示，M、N是两容器，关闭活塞K，向M中充入1 mol X、1 mol Y，向N中充入2 mol X、2 mol Y，此时M的容积是a L，N的容积是$2a$ L。在相同温度和催化剂存在的条件下，两容器中各自发生反应：X(g)＋Y(g)⇌2Z(g)＋W(g)　$\Delta H<0$。M保持恒压，N保持恒容。达到平衡时，M的体积为1.4a L。下列说法错误的是（　　）



A.反应速率：$v(N)>v(M)$

B.M容器中X的转化率为80%

C.若打开K，则M的体积变为2.6a L

D.平衡时Y的体积分数：M<N

C　**解析**：该反应的正反应为气体体积增大的反应，随着反应的进行，N中压强增大，所以$v(M)<v(N)$，A正确；

设M容器中X转化了b mol，

	X(g)＋	Y(g)⇌	2Z(g)＋	W(g)
起始/mol	1	1	0	0
转化/mol	b	b	$2b$	b
平衡/mol	$1-b$	$1-b$	$2b$	b

由题意得$\frac{2+b}{2}=\frac{1.4a}{a}=1.4$，$b=0.8$，所以$\alpha(X)=\frac{0.8\ mol}{1\ mol}\times100\%=80\%$，B正确；若打开K，整个体系中各组分与M中各组分的百分含量一样，设总体积为m，则$\frac{m}{6}=\frac{1.4a\ L}{2}$，$m=4.2a\ L$，所以M的体积应变为$4.2a\ L-2a\ L=2.2a\ L$，C错误；由于N中压强大，相较于M，平衡左移，所以N中Y的体积分数大，D正确。

6. 某温度下，容积一定的密闭容器中进行反应：$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons2NH_3(g)\quad\Delta H<0$。

(1)下列分析正确的是_____(填字母序号，下同)。

a.平衡后，充入N_2，该反应的ΔH增大

b.平衡后，加入催化剂，该反应的ΔH不变

c.若反应前充入的N_2与H_2物质的量相等，达平衡时N_2的转化率比H_2的高

(2)欲提高H_2的转化率，下列措施可行的是_____。

a.缩小容器容积

b.向容器中按原比例再充入N_2和H_2

c.向容器中充入惰性气体

d.改变反应的催化剂

e.使NH_3液化并分离

解析：(1)ΔH与反应物N_2的量无关，故平衡后再充入N_2，该反应的ΔH不变，a项错误；加入催化剂，不影响反应物和生成物的总能量，ΔH不变，b项正确；若反应前充入的N_2和H_2的物质的量相等，由于反应中转化的N_2和H_2的物质的量之比是1∶3，所以达到平衡时N_2的转化率比H_2的低，c项错误。(2)a、b项，增大压强，平衡向右移动，$\alpha(H_2)$增大；c、d项，平衡不移动，$\alpha(H_2)$不变；e项，平衡向右移动，$\alpha(H_2)$增大。

答案：(1)b　(2)abe

7. 足量碳和CO_2在密闭容器中发生反应：$C(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons2CO(g)\quad\Delta H>0$，一段时间后达到平衡状态。回答下列问题：

(1)增加碳的量，化学反应速率_____(填“增大”“减小”或“不变”)。升高温度，物质的量浓度增大的是_____(填化学式)。

(2)恒压条件下充入N_2，平衡_____(填“正向移动”“逆向移动”或“不移动”)。平衡常数K_____(填“增大”“减小”或“不变”)。

(3)恒压下充入CO_2，正反应速率_____(填“增大”“减小”或“不变”，下同)，逆反应速率_____，平衡_____(填“正向移动”“逆向移动”或“不移动”)，再平衡时CO_2的物质的量浓度和原平衡相比_____(填“增大”“减小”或“不变”)。

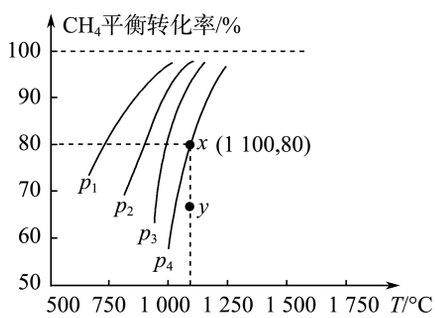
解析：(1)碳是固体，增加碳的量，化学反应速率不变；升高温度，平衡正向移动，生成物的物质的量浓度增大，即CO的浓度增大。(2)恒压条件下充入N_2，体积增大，分压减小，平衡正向移动；平衡常数只与温度有关，温度不变，平衡常数K不变。(3)恒压下充入CO_2，CO_2的分压增大，$Q_p<K_p$，平衡正向移动，正反应速率增大，CO的分压减小，逆反应速率减小，平衡正向移动，再次达到平衡时CO_2的物质的量浓度和原平衡相比不变。

答案：(1)不变　CO　(2)正向移动　不变

(3)增大　减小　正向移动　不变

创新应用

8. 在一恒容密闭容器中充入0.1 mol·L^{-1}的CO_2、0.1 mol·L^{-1}的CH_4，在一定条件下发生反应：$CH_4(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons2CO(g)+2H_2(g)$。$CH_4$的平衡转化率与温度、压强的关系如图所示。下列有关说法不正确的是(　　)



A.上述反应的$\Delta H>0$

B.压强：$p_4<p_3<p_2<p_1$

C.压强为p_4、温度为1 100 ℃时反应达到平衡，则此时$c(CO)=0.16\ mol\cdot L^{-1}$

D.压强为p_4时，在y点：$v(正)>v(逆)$

B　**解析**：由图像可知压强一定时，温度越高，甲烷的平衡转化率越高，故正反应为吸热反应，$\Delta H>0$，A项正确；该反应为气体分子总数增加的反应，压强越大，甲烷的平衡转化率越小，故压强：$p_4>p_3>p_2>p_1$，B项错误；p_4、1 100 ℃时，甲烷的平衡转化率为80%，故平衡时各物质的浓度分别为$c(CH_4)=0.02\ mol\cdot L^{-1}$，$c(CO_2)=0.02\ mol\cdot L^{-1}$，$c(CO)=0.16\ mol\cdot L^{-1}$，$c(H_2)=0.16\ mol\cdot L^{-1}$，C项正确；压强为$p_4$时，$y$点对应反应未达到平衡，平衡正向移动，此时$v(正)>v(逆)$，D项正确。

第4课时　温度、催化剂对化学平衡的影响　勒夏特列原理

学习任务目标

1.认识反应条件对化学平衡的影响，能运用化学反应原理分析影响化学平衡的因素，初步学会运用控制变量法研究化学反应。

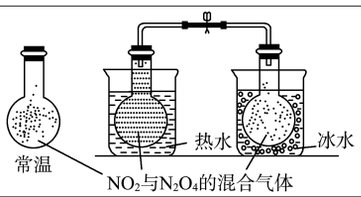
2.通过实验探究，了解温度、催化剂对化学平衡状态的影响。

3.能运用温度对化学平衡的影响规律，推测平衡移动方向及转化率等相关物理量的变化，能选择和优化化学反应条件。

○ 问题式预习 ○

一、温度对化学平衡的影响

1.实验探究

原理	$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$　$\Delta H=-56.9\ kJ\cdot mol^{-1}$ （红棕色）　（无色）
实验装置	
实验现象	热水中混合气体颜色变深 冰水中混合气体颜色变浅

2.影响规律

（1）升高温度，平衡向吸热反应的方向移动；

（2）降低温度，平衡向放热反应的方向移动。

二、催化剂对化学平衡的影响

催化剂能够同等程度地改变正反应速率和逆反应速率，因此，它对化学平衡的移动没有影响。催化剂不能改变达到化学平衡状态的反应混合物的组成，但是，能改变反应达到平衡所需的时间。

三、化学平衡的移动

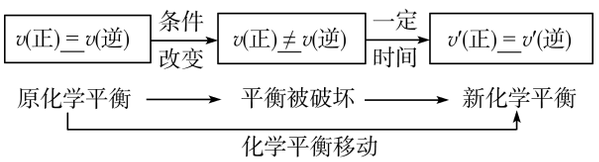
1.含义：当一个可逆反应达到平衡后，如果改变浓度、温度、压强等反应条件，原来的平衡状态会被破坏，化学平衡会发生移动，在一段时间后达到新的平衡。

2.实质（改变条件后）

（1）v（正）$\neq v$（逆）。

（2）各组分的百分含量发生改变。

3.图示表示



4.勒夏特列原理

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

◇判一判

判断正误（正确的打“√”，错误的打“×”）。

（1）温度可以影响任意可逆反应的化学平衡状态。（√）

（2）升高温度，反应速率增大，化学平衡正向移动。（×）

（3）升高温度，反应速率增大，但反应物的平衡转化率可能降低。（√）

（4）$C(s)+CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$　$\Delta H>0$，其他条件不变时，升高温度，$v(CO_2)$和CO_2的平衡转化率均增大。（√）

○ 任务型课堂 ○

任务1 影响化学平衡移动的因素

评价活动

1.下列事实中，不能用勒夏特列原理解释的是（　　）

A.光照新制的氯水时，溶液的酸性逐渐增强

B.向含有$Fe(SCN)_3$的红色溶液中加铁粉，振荡，溶液颜色变浅或褪去

C.加入催化剂有利于氨的氧化反应

D.用排饱和食盐水法除去Cl_2中的HCl

C　解析：A项，氯水中存在平衡：$Cl_2+H_2O \rightleftharpoons HCl+HClO$，光照使HClO分解，HClO浓度降低，平衡正向移动，生成更多的HCl，溶液的酸性逐渐增强，能用勒夏特列原理解释；B项，在该溶液中存在平衡：$Fe^{3+}+3SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_3$，向溶液中加入铁粉，$Fe^{3+}$会和Fe发生反应生成$Fe^{2+}$，导致$Fe^{3+}$浓度降低，平衡向能够减弱这种改变的方向移动，即向逆反应方向移动，使$Fe(SCN)_3$（红色）的浓度降低，所以溶液颜色变浅或褪去，能用勒夏特列

原理解释；C 项，催化剂不能改变平衡状态，不能用勒夏特列原理解释；D 项，Cl_2 溶于水后存在平衡：$Cl_2+H_2O\rightleftharpoons HCl+HClO$，饱和食盐水中 Cl^- 浓度较大，减小了 Cl_2 的溶解度，能用勒夏特列原理解释。

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

A. 减小容器体积，平衡向右移动

B. 加入催化剂，Z 的产率增大

C. 增大 $c(X)$，X 的转化率增大

D. 降低温度，Y 的转化率增大

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

3. 某温度下，在恒容密闭容器中加入一定量 X，发生反应 $2X(s)\rightleftharpoons Y(g)+Z(g)$，一段时间后达到平衡。下列说法错误的是 （　　）

A. 气体的平均相对分子质量保持不变，则反应已达到化学平衡状态

B. 气体的密度保持不变，则反应已达到化学平衡状态

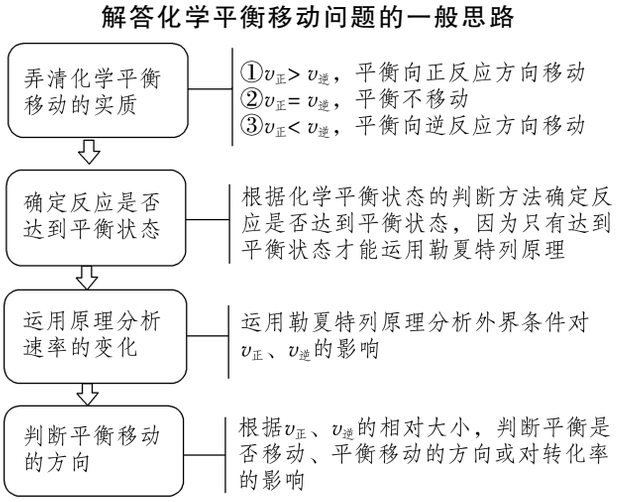
C. 反应达到平衡后，若升高温度，$c(Z)$ 增大，则 $\Delta H>0$

D. 加入一定量氩气，平衡不移动

A　**解析**：气体的平均相对分子质量由 Y 和 Z 的摩尔质量决定，反应中 Y 和 Z 的生成比例始终为 1∶1，因此气体平均相对分子质量为定值，无法作为平衡状态的判据，A 错误；反应物为固体，生成物为气体，气体总质量随反应变化，恒容容器中气体密度为变量，当密度不变时说明反应达平衡，B 正确；升高温度导致 $c(Z)$ 增大，说明平衡正向移动，正反应为吸热反应，$\Delta H>0$，C 正确；恒容条件下加入氩气，各气体浓度未改变，平衡不移动，D 正确。

【任务总结】

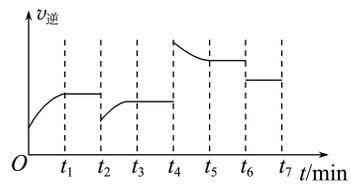
解答化学平衡移动问题的一般思路



任务2 学会分析化学平衡图像

评价活动

1. 在密闭容器中进行反应 $A(s)+2B(g)\rightleftharpoons 2C(g)\quad \Delta H<0$，逆反应的反应速率随时间变化的关系如图所示。下列有关说法正确的是 （　　）



A. t_1 min 时使用了催化剂

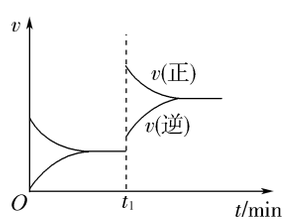
B. t_2 min 时一定降低了温度

C. t_4 min 时平衡向正反应方向移动

D. t_6 min 时可能增大了容器的容积

D　**解析**：t_1 min 时反应速率无明显变化，因此未使用催化剂，A 错误；t_2 min 时逆反应速率降低后逐渐升高，但最终低于 t_2 min 之前的速率，降低温度、分离出产物 C 均能达到该效果，B 错误；t_4 min 时逆反应速率升高之后逐渐降低，按化学平衡移动的规律，正反应速率应逐渐增大，最后与逆反应速率相等，因此，t_4 min 时 $v_{逆}>v_{正}$，平衡向逆反应方向移动，C 错误；$A(s)+2B(g)\rightleftharpoons 2C(g)$ 反应前后气体分子数不发生变化，t_6 min 时，逆反应速率降低后不再变化，说明平衡未移动，因此可能是增大了容器的容积，D 正确。

2. 如图所示为某化学反应的速率与时间的关系示意图。下列有关 t_1 时刻改变条件的说法正确的是 （　　）



A. $2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)\quad \Delta H<0$，$t_1$ 时刻升高温度

B. $4NH_3(g)+5O_2(g)\rightleftharpoons 4NO(g)+6H_2O(g)\quad \Delta H<0$，$t_1$ 时刻增大 O_2 的浓度

C. $H_2O(g)+CO(g)\rightleftharpoons H_2(g)+CO_2(g)\quad \Delta H>0$，$t_1$ 时刻增大压强

D. $C(s)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2(g)\quad \Delta H>0$，$t_1$ 时刻升高温度

D　**解析**：A 项，该反应为放热反应，t_1 时刻升高温度，平衡逆向移动，逆反应速率大于正反应速率，与图像不符，故 A 错误；B 项，t_1 时刻增大氧气的浓

度，瞬间逆反应速率不变，与图像不符，故B错误；C项，该反应前后气体分子数不变，t_1时刻增大压强，正、逆反应速率同等程度增大，与图像不符，故C错误；D项，该反应为吸热反应，t_1时刻升高温度，平衡正向移动，正、逆反应速率均增大，且正反应速率大于逆反应速率，与图像相符，故D正确。

【任务总结】

分析化学反应速率图像的关键

在分析v-t图像时，要特别注意反应速率的变化，即$v_{正}$、$v_{逆}$是都增大了还是都减小了（条件改变的瞬间，$v_{正}$、$v_{逆}$的起点与原平衡点不重合），还是一个增大（或减小）而另一个不变（条件改变的瞬间，$v_{正}$、$v_{逆}$中不变的那个量的起点与原平衡点重合）。

课后素养评价（十）　温度、催化剂对化学平衡的影响　勒夏特列原理

建议用时：30分钟

基础巩固

1. 已知反应：$A_2(g)+2B_2(g)\rightleftharpoons 2AB_2(g)$　$\Delta H<0$，下列说法正确的是（　　）

A.达到平衡后，升高温度有利于平衡正向移动

B.达到化学平衡时，$v_{正}(A_2)=2v_{逆}(B_2)$

C.升高温度，正向反应速率增大，逆向反应速率减小

D.达到平衡后，降低温度，A_2气体的转化率增大

D　**解析**：升高温度，平衡向吸热反应方向移动，该反应的正反应放热，则平衡逆向移动，故A项错误；达到化学平衡时，$v_{正}(A_2)=\frac{1}{2}v_{逆}(B_2)$，故B项错误；升高温度，正、逆反应速率都增大，故C项错误；降低温度，平衡向放热反应方向移动，即向正反应方向移动，则A_2气体的转化率增大，故D项正确。

2. 将$H_2(g)$和$Br_2(g)$充入恒容密闭容器，恒温下发生反应：$H_2(g)+Br_2(g)\rightleftharpoons 2HBr(g)$　$\Delta H<0$，平衡时$Br_2(g)$的转化率为a；若初始条件相同，绝热条件下进行上述反应，平衡时$Br_2(g)$的转化率为b。a与b的关系是（　　）

A.$a>b$

B.$a=b$

C.$a<b$

D.无法确定

A　**解析**：该反应为放热反应，绝热条件下进行反应，温度升高，平衡左移，所以绝热条件下反应达到平衡时$Br_2(g)$的转化率低于恒温条件下反应达到平衡时$Br_2(g)$的转化率，即$a>b$。

3. 开发CO_2催化加氢合成甲醇技术是有效利用CO_2资源，实现“碳达峰、碳中和”目标的重要途径。某温度下，在恒容密闭容器中发生反应：$CO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$　$\Delta H=-49.01\ kJ\cdot mol^{-1}$。下列有关说法正确的是（　　）

A.加入合适的催化剂，能提高单位时间内CH_3OH的产量

B.升高反应温度有利于提高$H_2(g)$的平衡转化率

C.平衡后再通入适量$H_2(g)$，平衡常数K增大

D.增大体系的压强，平衡不发生移动

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

4. 在下列生产、生活事实中，不能用勒夏特列原理解释的是（　　）

A.实验室常用饱和食盐水除去氯气中的氯化氢

B.钢铁在潮湿的空气中容易生锈

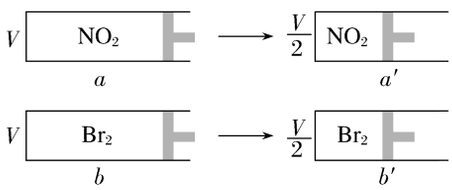
C.为增强新制氯水的漂白能力，常向其中加入适量碳酸钙固体

D.夏天将冰镇碳酸饮料倒入玻璃杯，杯中立即泛起大量气泡

B　**解析**：Cl_2溶于水的反应：$Cl_2+H_2O\rightleftharpoons HClO+H^++Cl^-$，饱和食盐水中的$Cl^-$浓度较高，使平衡左移，减少$Cl_2$溶解，能用勒夏特列原理解释，A不符合题意；钢铁生锈是不可逆的氧化反应，无平衡过程，不能用勒夏特列原理解释，B符合题意；加入的$CaCO_3$与H^+反应：$2H^++CaCO_3=\!=\!=Ca^{2+}+CO_2\uparrow+H_2O$，$H^+$浓度减少，使$Cl_2$与水反应的平衡右移，生成更多HClO，能用勒夏特列原理解释，C不符合题意；温度升高或压强降低时，$CO_2(g)+H_2O(l)\rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$的平衡左移，气体逸出，能

用勒夏特列原理解释，D不符合题意。

5. 两个体积相同的带活塞的容器，分别盛装一定量的NO_2和$Br_2(g)$，都为同样的红棕色，迅速将两容器的容积同时压缩到原来的一半（如图），假设气体不液化，则下列说法正确的是（　　）



A.$a\rightarrow a'$过程中，颜色突然加深，然后逐渐变浅，最终颜色比原来的浅

B.a'、b'的颜色一样深

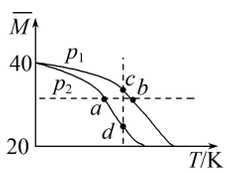
C.a'的压强比a的压强的2倍要小，b'的压强为b的压强的2倍

D.a'中的$c(NO_2)$一定比b'中的$c(Br_2)$小

C　**解析**：$a\rightarrow a'$过程中，$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$平衡正向移动，但增大压强，不论平衡怎样移动，达到新平衡时各物质（气体）的浓度仍比原平衡时的大，故最终颜色比原来的深，A错误；a在压缩过程中一定有NO_2转化成N_2O_4，故a'中NO_2的物质的量比a中小，而b和b'中Br_2的物质的量相等，故a'颜色应比b'的浅，B错误，C正确；无法确定$c(NO_2)$和$c(Br_2)$的相对大小，D错误。

拓展提高

6. 已知HF分子在一定条件下会发生二聚反应：$2HF(g)\rightleftharpoons(HF)_2(g)$。经实验测得，不同压强下，体系的平均摩尔质量（$\overline{M}=\frac{m_{总}}{n_{总}}$）随温度（$T$）的变化曲线如图所示，下列说法错误的是（　　）



A.该反应的$\Delta H<0$

B.平衡常数：$K(a)>K(c)>K(b)$

C.$(HF)_2$的体积分数：c点$>d$点

D.测定HF的相对分子质量要在高压、低温条件下进行

D　**解析**：同一压强下，温度升高，气体的平均摩尔质量减小，气体质量守恒，物质的量增大，说明平衡向逆反应方向移动，由于升温平衡向吸热反应方向移动，因此正反应是放热反应，$\Delta H<0$，A项正确；正反应是放热反应，温度越高平衡常数越小，平衡常数：$K(a)>K(c)>K(b)$，B项正确；增大压强，平衡向气体分子数减小的方向移动，质量不变的情况下，气体的平均摩尔质量增大，因此c点压强大于d点压强，c点$(HF)_2$的体积分数更大，C项正确；正反应是气体分子数减小的放热反应，欲测定HF的相对分子质量应使平衡逆向移动，需要在低压、高温条件下进行以提高HF的纯度，D项错误。

7. 已知某反应为$A(s)+B(g)+C(g)\rightleftharpoons D(s)$　$\Delta H<0$，常温下，在密闭容器中加入等物质的量的A(s)、B(g)、C(g)发生上述反应，达到平衡Ⅰ时测得$c(B)=a\ mol\cdot L^{-1}$，保持温度不变，压缩容器容积至原来的一半并保持容积不变，测得$c(B)=b\ mol\cdot L^{-1}$，一段时间后，达到平衡Ⅱ。下列叙述正确的是（　　）

A.平衡常数$K=c(B)\cdot c(C)$

B.压缩容器容积时，正反应速率小于逆反应速率

C.达到平衡Ⅱ时$b=a$

D.该反应中，低温、加压可使固体A再生

C　**解析**：观察可逆反应的热化学方程式可知，B(g)和C(g)为气态反应物，平衡常数$K=\frac{1}{c(B)\cdot c(C)}$，A项错误；加压，平衡向右移动，正反应速率大于逆反应速率，B项错误；根据平衡常数定义可知，温度不变，平衡常数不变，故平衡时B(g)、C(g)的浓度不变，$b=a$，C项正确；加热、减压可使平衡逆向移动，使固体A再生，D项错误。

创新应用

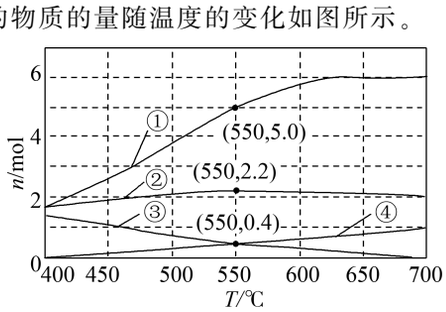
8. 甘油（$C_3H_8O_3$）与水蒸气重整获得H_2过程中的主要反应：

反应Ⅰ　$C_3H_8O_3(g)\rightleftharpoons 3CO(g)+4H_2(g)$　$\Delta H>0$

反应Ⅱ　$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$　$\Delta H<0$

反应Ⅲ　$CO_2(g)+4H_2(g)\rightleftharpoons CH_4(g)+2H_2O(g)$　$\Delta H<0$

1.0×10^5 Pa下，1 mol $C_3H_8O_3$和9 mol H_2O发生上述反应达平衡状态时，体系中CO、H_2、CO_2和CH_4的物质的量随温度的变化如图所示。



回答下列问题：

(1)曲线③所示物质为_____(填化学式),判断依据是_____。

(2)其他条件不变,在400～550 ℃,平衡时H_2O的物质的量随温度升高而_____(填"增大""减小"或"不变")。

(3)下列关于重整制氢的说法正确的是_____(填字母序号)。

a.温度越高越好

b.其他条件不变,加压有利于增大平衡时H_2的物质的量

c.550 ℃下,反应达平衡状态时,$n(CO_2):n(CO)=11:2$

(4)550 ℃时,反应达到平衡后,H_2O的平衡转化率$\alpha(H_2O)=$_____;反应Ⅱ的平衡常数$K_p=$_____(保留小数点后两位)。

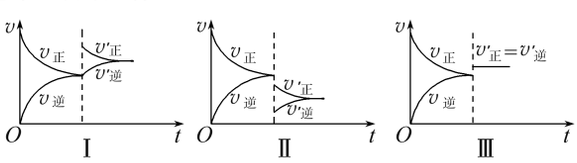
解析:(1)550 ℃时,曲线①所示物质的物质的量是5 mol,根据原子守恒,$n(C)=3$ mol,则其不可能是含碳粒子,故曲线①表示H_2,升高温度,反应Ⅰ平衡正移,反应Ⅱ平衡逆向移动,CO物质的量增大,则曲线④代表CO,温度升高,反应Ⅲ的平衡逆向移动,CH_4物质的量减少,则曲线③代表CH_4,综上分析可知曲线②代表CO_2。(2)反应Ⅱ、Ⅲ均为放热反应,升高温度,反应Ⅱ平衡逆向移动会消耗CO_2,反应Ⅲ平衡逆向移动会生成CO_2,由图可知,温度由400 ℃升高到550 ℃的过程中,CO_2的物质的量增大,说明反应Ⅲ平衡逆向移动的程度大于反应Ⅱ平衡逆向移动的程度,故温度由400 ℃升高到550 ℃的过程中会导致H_2O的物质的量减少(反应Ⅲ中H_2O的化学计量数大于反应Ⅱ中H_2O的化学计量数)。(3)由图可知当温度高于630 ℃时,升高温度并不能提高平衡时H_2的产率,继续升高温度会增加生产成本,a错误;增大压强,反应Ⅰ平衡逆向移动,反应Ⅱ平衡不移动,反应Ⅲ平衡正向移动,H_2的物质的量减小,b错误;550 ℃时,$n(CO_2)$、$n(CO)$分别为2.2 mol和0.4 mol,两者的物质的量之比为11∶2,c正确。(4)由图可知,550 ℃时,$n(CO_2)=2.2$ mol、$n(CH_4)=0.4$ mol,反应Ⅱ中H_2O消耗了2.6 mol,又知反应Ⅲ中生成了0.8 mol H_2O,故该条件下,H_2O的转化率为$\frac{(2.6-0.8)\ \text{mol}}{9\ \text{mol}}\times100\%=20\%$;550 ℃时,CO、$H_2O$、$CO_2$、$H_2$的物质的量分别为0.4 mol、7.2 mol、2.2 mol、5.0 mol,则反应Ⅱ的平衡常数$K_p=\frac{(\frac{2.2}{n_{总}}\times p_{总})\times(\frac{5.0}{n_{总}}\times p_{总})}{(\frac{7.2}{n_{总}}\times p_{总})\times(\frac{0.4}{n_{总}}\times p_{总})}\approx3.82$。

答案:(1)CH_4　反应Ⅲ的$\Delta H<0$,升温平衡逆向移动,CH_4的物质的量减小

(2)减小　(3)c　(4)20%　3.82

培优突破2　化学反应速率与化学平衡图像

1.速率-时间图像



(1)"渐变"类:如图Ⅰ,改变的条件为增大反应物的浓度。

(2)"断点"类:如图Ⅱ、Ⅲ,图Ⅱ改变的条件是压强(对于反应前后气体分子数改变的反应)或温度,图Ⅲ改变的条件是压强(对于反应前后气体分子数不变的反应)或加入催化剂。

2.化学平衡热点图像

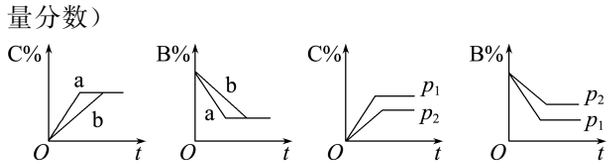
(1)反应进程折线图

此类图像一般纵坐标表示物质的量、浓度、百分含量、转化率,横坐标表示反应时间,解题的关键是找转折点:

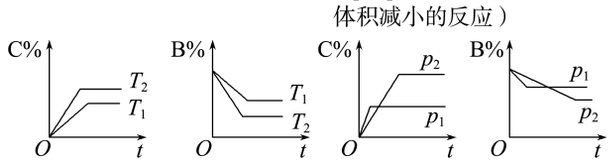
①转折点之前,用外因对速率的影响分析问题,用"先拐先平,数值大"的规律判断不同曲线表示温度或压强的大小。

②转折点之后是平衡状态或平衡移动,解题时要抓住量的变化,找出平衡移动的方向,利用化学平衡移动原理推理分析。

③图示:(C%指产物的质量分数,B%指反应物的质量分数)



(a用催化剂,b不用催化剂)　($p_1>p_2$,正反应为气体体积减小的反应)



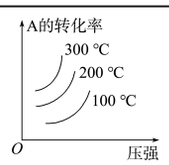
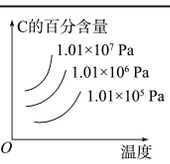
($T_2>T_1$,正反应为吸热反应)　($p_1>p_2$,正反应为气体体积增大的反应)

(2)恒压(或恒温)线

此类图像的纵坐标为某物质的平衡浓度或转化率,

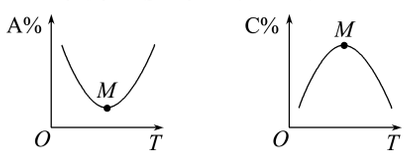
横坐标为温度或压强，分析此类图像，要关注曲线的变化趋势，有多个变量时，注意控制变量，即“定一议二”。

以反应 $aA(g)+bB(g)\rightleftharpoons cC(g)+dD(g)\quad \Delta H$ 为例：

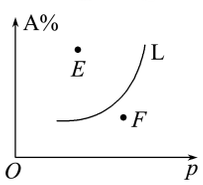
	
$a+b>c+d,\Delta H>0$	$a+b>c+d,\Delta H>0$

(3)三类特殊图像

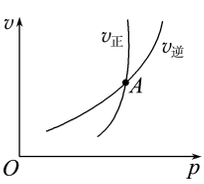
①对于化学反应 $mA(g)+nB(g)\rightleftharpoons p(C)+qD(g)$，$M$ 点前，表示从反应物开始，$v_{正}>v_{逆}$；M 点为刚达到平衡点(如下图)；M 点后为平衡受温度的影响情况，即升温，A 的百分含量增加或 C 的百分含量减少，平衡左移，故正反应的 $\Delta H<0$。



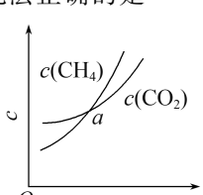
②对于化学反应 $mA(g)+nB(g)\rightleftharpoons pC(g)+qD(g)$，L 线上所有的点都是平衡点(如图)。L 线的左上方(E 点)，E 点 A 的百分含量大于此压强下平衡体系中 A 的百分含量，所以，E 点 $v_{正}>v_{逆}$；则 L 线的右下方(F 点)，$v_{正}<v_{逆}$。



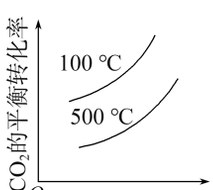
③曲线的意义是外界条件(如温度、压强等)对正、逆反应速率影响的变化趋势及变化幅度。如图，交点 A 是平衡状态，压强增大，正反应速率增大得快，平衡正向移动。



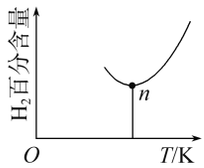
【典例】二氧化碳和氢气在一定条件下可转化为甲烷，其反应为 $CO_2(g)+4H_2(g)\rightleftharpoons CH_4(g)+2H_2O(g)$。下列说法正确的是 (　　)



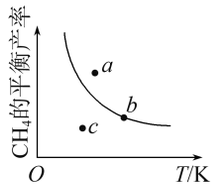
图甲



图乙



图丙



图丁

A.由图甲可知，交点 a 表示反应一定处于平衡状态

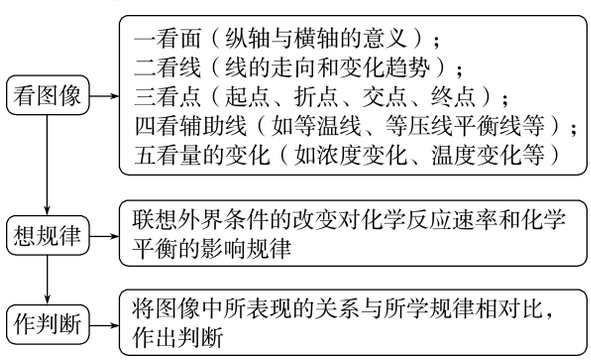
B.由图乙可知，该反应为吸热反应

C.由图丙可知，反应在 n 点可能达到了平衡状态

D.由图丁可知，反应过程中 $v_{逆}>v_{正}$ 的点是 c 点

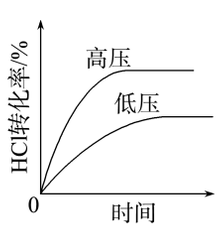
C　**解析：**$CO_2(g)+4H_2(g)\rightleftharpoons CH_4(g)+2H_2O(g)$ 为气体分子数减小的反应，增大压强平衡正向移动。图甲中交点 a 仅表示 CH_4 与 CO_2 浓度相等，与反应是否达到平衡无关(平衡状态需浓度不再变化)，A 错误；图乙中，温度升高(500 ℃)时 CO_2 平衡转化率降低，说明升温平衡逆向移动，反应为放热反应，B 错误；丙图中 n 点 H_2 百分含量最低，若温度继续升高，平衡移动会使 H_2 含量变化，故 n 点可能处于平衡状态，C 正确；丁图中，c 点 CH_4 产率低于平衡产率，平衡正向移动，故 $v_{逆}<v_{正}$。

【答题流程】分析化学平衡图像的一般步骤

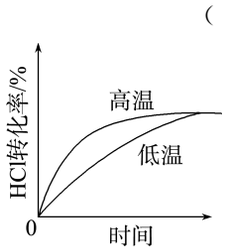


【对点演练】

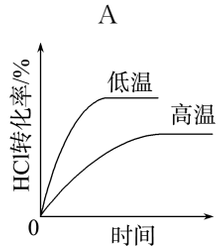
1.历史上曾用“地康法”制氯气，其反应原理为 $4HCl(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2H_2O(g)+2Cl_2(g)\quad \Delta H<0$。关于该反应，下列图像可能描述正确的是 (　　)



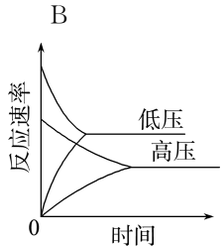
A



B



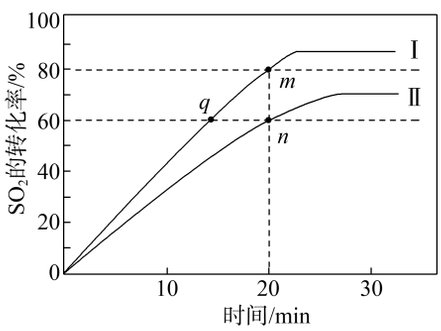
C



D

A　**解析**：该反应为气体分子数减小的放热反应，增大压强，反应速率加快，平衡正向移动，HCl的平衡转化率增大，A正确；温度越高，反应速率越快，达到平衡的时间越短，由于该反应为放热反应，温度升高，平衡逆向移动，HCl的平衡转化率减小，B错误；温度越高，反应速率越快，达到平衡的时间越短，C错误；压强越大，反应速率越快，达到平衡时间越短，D错误。

2. 恒温下，向密闭容器Ⅰ、Ⅱ中分别充入2 mol SO_2(g)和1 mol O_2(g)，发生反应$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$。反应过程中，一个容器保持恒压，另一个容器保持恒容，测得体系中SO_2的转化率随时间变化的关系如图所示。下列说法正确的是(　　)



A.曲线Ⅱ表示恒压体系

B.正反应速率：$v(q)=v(n)$

C.向容器Ⅰ、Ⅱ中分别充入一定量的Ar，SO_2的平衡转化率均不变

D.若m点的压强为33 kPa，则0～20 min容器Ⅰ中的$v(SO_2)=0.8\ kPa\cdot min^{-1}$

D　**解析**：该反应为气体分子数减小的反应，恒容过程中，总压减小，导致二氧化硫平衡转化率降低，由图可知，在相同时间内容器Ⅰ中SO_2的转化率大于容器Ⅱ中的，说明容器Ⅱ内气体压强小于容器Ⅰ，容器Ⅰ恒压、容器Ⅱ恒容，A错误；q点和n点二氧化硫转化率相同，但q点(恒压体系)的压强和反应物浓度比n点(恒容体系)大，故正反应速率：$v(q)>v(n)$，B错误；容器Ⅰ恒压，充入一定量的Ar，容器容积增大，平衡逆向移动，使得SO_2的平衡转化率变小，C错误；容器Ⅰ恒压，20 min时反应到达m点对应状态，二氧化硫的转化率为80%，消耗1.6 mol二氧化硫、0.8 mol氧气，平衡时二氧化硫、氧气、三氧化硫分别为0.4 mol、0.2 mol、1.6 mol，总物质的量为2.2 mol，则m点二氧化硫分压为$33\ kPa\times\frac{0.4}{2.2}$，初始时二氧化硫分压为$33\ kPa\times\frac{2}{3}$，则0～20 min容器Ⅰ中的$v(SO_2)=\frac{33\ kPa\times\frac{2}{3}-33\ kPa\times\frac{0.4}{2.2}}{20\ min}=0.8\ kPa\cdot min^{-1}$，D正确。

第三节　化学反应的方向

学习任务目标

1. 了解物质变化过程的自发性，通过有序和无序的对比，了解熵和熵变的概念。知道化学反应的方向与反应的焓变和熵变有关。

2. 理解焓变、熵变与反应方向的关系，构建综合运用焓变、熵变判断化学反应进行方向的思维方法模型。

3. 根据三个判据的发展过程，体会事物发展变化常受多种因素的制约。理解化学的曲折发展历程，培养思维的批判性和严谨性。

○ 问题式预习 ○

一、自发过程和自发反应

类型	自发过程	自发反应
定义	在一定条件下，不需要借助外力就能自发进行的过程	在给定条件下，可以自发进行到显著程度的化学反应
特征	具有方向性，即某个方向在一定条件下是自发的，而其逆方向在该条件下肯定是不能自发进行的	
举例	高山流水，自由落体运动，冰雪融化	钢铁生锈

◇做一做

现有如下过程或反应：

①盛满水的玻璃杯摔碎后，水洒满地。

②在车内打开香水瓶盖，整个车内都闻到香味。

③氢气和氧气在点燃条件下反应生成水。

④水电解生成氢气和氧气。

上述过程或反应中属于非自发过程或反应的是④(填序号)，判断的理由是水分解变成氢气和氧气需要外力(如电解)的作用。

二、化学反应的方向

1.焓变与反应方向

(1)多数能自发进行的化学反应是放热反应。

①$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=H_2O(l)$

$\Delta H=-285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$Zn(s)+CuSO_4(aq)=\!=\!=ZnSO_4(aq)+Cu(s)$

$\Delta H=-216.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2)有些吸热反应也能自发进行。

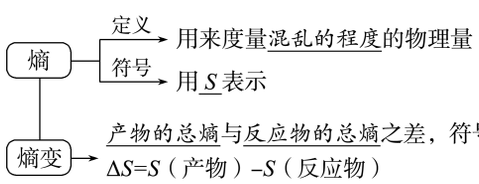
①$2N_2O_5(g)=\!=\!=4NO_2(g)+O_2(g)$

$\Delta H=+109.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$NaHCO_3(s)+HCl(aq)=\!=\!=NaCl(aq)+CO_2(g)+H_2O(l)$ $\Delta H=+31.4\ kJ\cdot mol^{-1}$

结论:不能只根据放热或吸热来判断反应能否自发进行。

2.熵、熵变的概念



3.熵值大小的判断

(1)体系的熵值:体系的混乱程度越大,熵值就越大。

(2)在同一条件下,不同物质的熵不同;对同一物质来说,$S(g)\geq S(l)\geq S(s)$;对于气体物质,物质的量越大,熵值越大。

(3)对于气体参与的反应,若为气体分子数增大的反应,则$\Delta S\geq 0$,属于熵增的反应,若为气体分子数减小的反应,则$\Delta S\leq 0$,属于熵减的反应。

4.熵变与反应方向

(1)体系有自发地向混乱度增加(即熵增,$\Delta S>0$)的方向转变的倾向。

①$Zn(s)+H_2SO_4(aq)=\!=\!=ZnSO_4(aq)+H_2(g)$

②$2KClO_3(s)=\!=\!=2KCl(s)+3O_2(g)$

(2)有些熵减的过程也能自发进行。

①$2NO(g)+2CO(g)=\!=\!=N_2(g)+2CO_2(g)$

②$4Fe(OH)_2(s)+O_2(g)+2H_2O(l)=\!=\!=4Fe(OH)_3(s)$

结论:a.不能只根据熵增或熵减来判断化学反应进行的方向。

b.只有在孤立体系或绝热体系中,自发过程才一定向着熵增的方向进行。

5.自由能与化学反应的方向

(1)体系的自由能(符号为G,单位为$kJ\cdot mol^{-1}$)变化综合反映了焓变和熵变对体系的影响,可用于判断化学反应自发进行的方向,表达式为$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$。在温度、压强一定的条件下,化学反应总是向自由能减小的方向进行。

①当$\Delta G<0$时,反应能自发进行;

②当$\Delta G=0$时,反应处于平衡状态;

③当$\Delta G>0$时,反应不能自发进行。

(2)ΔG不仅与焓变和熵变有关,还与温度有关。

当$\Delta H<0$,$\Delta S>0$时,反应能自发进行;

当$\Delta H>0$,$\Delta S<0$时,反应不能自发进行;

当$\Delta H>0$,$\Delta S>0$或$\Delta H<0$,$\Delta S<0$时,反应能否自发进行与温度有关。

一般低温时以ΔH的影响为主,高温时以ΔS的影响为主。

◇判一判

判断正误(正确的打"√",错误的打"×")。

(1)放热反应一定能自发进行。 (×)

(2)熵增的反应一定能自发进行。 (×)

(3)合成氨反应:$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\Delta H<0$,高温有利于其自发进行。 (×)

(4)由焓判据和熵判据组合而成的复合判据,更适合所有的反应过程。 (√)

○ 任务型课堂 ○

任务 判断化学反应的方向

探究活动

汽车尾气中的主要污染物是一氧化氮和一氧化碳,它们是现代化城市中的主要大气污染物。

为了减轻大气污染,人们提出通过以下反应来处理汽车尾气:$2NO(g)+2CO(g)=\!=\!=N_2(g)+2CO_2(g)$。

活动1 查阅资料可知上述反应的$\Delta H=-746.8\ kJ\cdot mol^{-1}$、$\Delta S=-197.5\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。试分析该反应室温(298 K)下能否自发进行?

提示:该反应室温时,$\Delta G=\Delta H-T\Delta S\approx -687.9\ kJ\cdot mol^{-1}<0$,能自发进行。

活动2 汽车尾气处理装置中都使用了催化剂,请分析催化剂的作用是什么?

提示:降低反应的活化能,增大反应速率。

【任务总结】

温度、熵变、焓变对反应自发性的影响



评价活动

1. 正确判断反应自发进行的方向对于生产实践具有重要的意义。下列说法正确的是（　　）

A. 水凝结成冰的过程中 $\Delta H<0$，$\Delta S>0$

B. ΔG 不仅与焓变和熵变有关，还与温度有关

C. $\Delta H<0$ 的反应均为自发进行的反应

D. 能够自发进行的反应一定是熵增的过程

B　**解析**：水凝结成冰是放热过程（$\Delta H<0$），但水从液态变为固态时混乱度降低，$\Delta S<0$，A 错误；根据 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，$\Delta G$ 与焓变、熵变和温度有关，B 正确；$\Delta H<0$ 仅是自发性的一个因素，若 $\Delta S<0$ 且温度较高，ΔG 可能大于 0，反应不能自发进行，C 错误；自发反应可能是熵减过程（如低温下水结冰），只要 $\Delta G<0$ 即可，D 错误。

2. 下列有关说法正确的是（　　）

A. $2CaCO_3(s)+2SO_2(g)+O_2(g)=\!=\!=2CaSO_4(s)+2CO_2(g)$ 在低温下能自发进行，则该反应的 $\Delta H>0$

B. $NH_4Cl(s)=\!=\!=NH_3(g)+HCl(g)$ 在室温下不能自发进行，则该反应的 $\Delta H<0$

C. 若 $\Delta H>0$、$\Delta S<0$，化学反应在任何温度下都不能自发进行

D. 加入合适的催化剂能降低反应活化能，从而改变反应的焓变

C　**解析**：对于反应 $2CaCO_3(s)+2SO_2(g)+O_2(g)=\!=\!=2CaSO_4(s)+2CO_2(g)$，气体物质的量减小，$\Delta S<0$，在低温下能自发进行，所以该反应的 $\Delta H<0$，故 A 错误；反应 $NH_4Cl(s)=\!=\!=NH_3(g)+HCl(g)$ 的气体物质的量增加，所以 $\Delta S>0$，该反应在室温下不能自发进行，说明 $\Delta H>0$，故 B 错误；若 $\Delta H>0$、$\Delta S<0$，$\Delta H-T\Delta S$ 任何温度下都大于 0，所以化学反应在任何温度下都不能自发进行，故 C 正确；加入合适的催化剂能降低反应活化能，不能改变反应的焓变，故 D 错误。

3. 下列说法不正确的是（　　）

A. 反应 $2NH_4Cl(s)+Ba(OH)_2\cdot 8H_2O(s)=\!=\!=BaCl_2(s)+2NH_3(g)+10H_2O(l)$ 是一个显著吸热的反应，但在常温下就能自发进行，其原因是该反应的 $\Delta S>0$

B. 已知：$NH_3(g)+HCl(g)=\!=\!=NH_4Cl(s)$　$\Delta H<0$，则该反应在低温下自发进行，高温下不能自发进行

C. 反应 $2K(s)+2H_2O(l)=\!=\!=2K^+(aq)+2OH^-(aq)+H_2(g)$ 在高温、低温下都能自发进行

D. 非自发反应就是不可能发生的反应，自发反应就是能较快进行的反应

D　**解析**：反应中固体生成气体，$\Delta S>0$，在常温下能自发进行，$\Delta H-T\cdot\Delta S<0$，故 A 正确；反应中气体生成固体，$\Delta S<0$，在低温下，$\Delta H-T\cdot\Delta S<0$，反应可自发进行，当温度较高时，$\Delta H-T\cdot\Delta S>0$，不能自发进行，故 B 正确；反应放热，$\Delta H<0$，生成气体，$\Delta S>0$，在高温、低温下都满足 $\Delta H-T\cdot\Delta S<0$，反应能自发进行，故 C 正确；反应能否自发进行与反应的速率大小无关，有些反应能自发进行，但反应速率很小，如金属的腐蚀，故 D 错误。

4. 下列说法正确的是（　　）

A. 常温下反应 $C(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)$ 不能正向自发进行，则该反应的 $\Delta H<0$

B. 反应 $2Mg(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons C(s)+2MgO(s)$ 能正向自发进行，则该反应的 $\Delta H<0$

C. $P_4(s)+3NaOH(aq)+3H_2O(l)=\!=\!=3NaH_2PO_2(aq)+PH_3(g)$　$\Delta H>0$，该反应常温下能正向自发进行，则 $\Delta S<0$

D. 反应 $SiO_2(s)+3C(s)=\!=\!=SiC(s)+2CO(g)$ 室温下不能正向自发进行，则该反应的 $\Delta H<0$

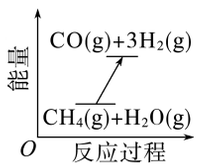
B　**解析**：$\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$ 时，反应自发进行。$C(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)$ 为熵增反应，若常温下反应不能正向自发进行，则该反应的 $\Delta H>0$，A 错误；反应 $2Mg(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons C(s)+2MgO(s)$ 为熵减反应，若能正向自发进行，则反应的 $\Delta H<0$，B 正确；反应 $\Delta H>0$ 且反应常温下能正向自发进行，则为熵增反应，$\Delta S>0$，C 错误；反应 $SiO_2(s)+3C(s)=\!=\!=SiC(s)+2CO(g)$ 为熵增反应，若室温下不能正向自发进行，则该反应的焓变 $\Delta H>0$，D 错误。

课后素养评价（十一） 化学反应的方向

建议用时：15分钟

基础巩固

1.关于如图所示的反应，下列说法正确的是 （ ）



A.$\Delta H>0$，$\Delta S>0$

B.$\Delta H>0$，$\Delta S<0$

C.$\Delta H<0$，$\Delta S<0$

D.$\Delta H<0$，$\Delta S>0$

A **解析**：该反应的生成物总能量高于反应物总能量，为吸热反应，焓变大于零；该反应为气体分子数增加的反应，为熵增反应，A正确。

2.下列反应过程中，$\Delta H>0$且$\Delta S>0$的是 （ ）

A.$NH_3(g)+HCl(g)\xlongequal{}NH_4Cl(s)$

B.$CaCO_3(s)\xlongequal{}CaO(s)+CO_2(g)$

C.$4Al(s)+3O_2(g)\xlongequal{}2Al_2O_3(s)$

D.$HCl(aq)+NaOH(aq)\xlongequal{}NaCl(aq)+H_2O(l)$

B **解析**：A、C是熵减的放热反应，D是放热反应，只有B是熵增的吸热反应。

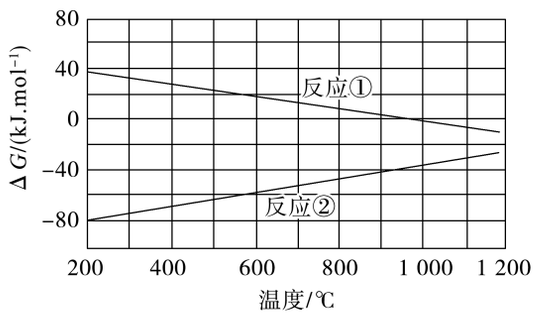
3.下表中内容与结论相对应的是 （ ）

选项	内容	结论
A	$CO_2(g)$变成$CO_2(s)$	$\Delta S>0$
B	硝酸钾溶于水可自发进行	该过程的$\Delta S>0$
C	一个反应的$\Delta H<0$，$\Delta S<0$	该反应一定不能自发进行
D	$H_2(g)+F_2(g)\rightleftharpoons 2HF(g)$的$\Delta H=-546.6\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta S=+14.1\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	该反应在任意温度下都不能自发进行

B **解析**：$\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$的反应能自发进行。$CO_2(g)$变成$CO_2(s)$是气体转化为固体，混乱度减小，$\Delta S<0$，A错误；硝酸钾溶于水吸热（$\Delta H>0$），但能自发进行，说明$\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$，因此$\Delta S>0$，B正确；$\Delta H<0$、$\Delta S<0$时，低温下可能满足$\Delta G<0$，反应可自发进行，C错误；$\Delta H<0$且$\Delta S>0$时，$\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$，反应在任何温度下都能自发进行，D错误。

拓展提高

4.已知$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，$\Delta H$和$\Delta S$随温度变化很小。现有两个反应的$\Delta G$与温度的关系如图所示。下列说法不正确的是 （ ）



A.反应①的$\Delta S>0$

B.反应②在600 ℃时能自发进行

C.在一定温度范围内，反应①②均能自发进行

D.反应②的$\Delta H>0$

D **解析**：$\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$，反应能自发进行，由图知，反应①在高温下能自发进行，则反应为熵增反应，即$\Delta S>0$，A正确；反应②在600 ℃时$\Delta G<0$，能自发进行，B正确；在一定温度范围内，反应①②的ΔG均存在小于0的情况，故均能自发进行，C正确；反应②在低温下能自发进行，则$\Delta H<0$，$\Delta S<0$，D错误。

创新应用

5.已知甲烷隔绝空气在不同温度下有可能发生如下两个裂解反应：①$CH_4(g)\xlongequal{}C(s)+2H_2(g)$，②$2CH_4(g)\xlongequal{}C_2H_2(g)+3H_2(g)$。某学生为了得到用天然气制取炭黑的允许温度范围和最佳温度，在图书馆查到如下热力学数据（298 K）：

反应①的$\Delta H=+74.848\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta S=+80.674\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$；

反应②的$\Delta H=+376.426\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta S=+220.211\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

已知焓变和熵变随温度变化很小。

（1）反应①属于_____（填“高温”或“低温”）自发反应。

（2）反应①能否自发进行是由_____（填“焓变”或“熵变”）决定的。

（3）计算制取炭黑的允许温度范围：_____。

第四节　化学反应的调控

学习任务目标

1.能运用浓度、压强、温度和催化剂对化学反应速率、化学平衡的影响规律，能讨论选择和优化化学反应条件。
2.能从限度、速率等角度对化学反应和化工生产条件进行综合分析。
3.通过反应条件的选择和优化，养成多角度综合调控化学反应速率的习惯，形成绿色化学的观念。

○ 问题式预习 ○

一、合成氨反应的原理分析

1.合成氨反应：$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$。已知298 K时：$\Delta H=-92.4\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta S=-198.2\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

2.自发性：常温(298 K)下，$\Delta H-T\Delta S\leq 0$，能自发进行。

二、工业合成氨的适宜条件

1.压强

(1)对原理实验数据的分析均表明，合成氨时压强越大越好，但是，压强越大，对材料的强度和设备的制造要求就越高，需要的动力也越大，这将会大大增加生产投资，并可能降低综合经济效益。

(2)目前，我国的合成氨厂一般采用的压强为10 MPa～30 MPa。

2.温度

(1)根据平衡移动原理，合成氨应该采用低温(填“低温”或“高温”)以提高平衡转化率。温度降低，化学反应速率减小，达到平衡所需时间变长，经济效益下降。

(2)在合成氨实际生产中，一般采用的温度为400～500 ℃。

3.催化剂

(1)通常采用加入催化剂的方法，改变反应历程，降低反应的活化能，使反应物在较低温度时能较快地发生反应。

(2)合成氨工业中普遍使用铁触媒为催化剂，在500 ℃左右时活性最大。为了防止混有的杂质使催化剂“中毒”，原料气必须经过净化。

4.浓度

(1)采取迅速冷却的方法，使气态氨变成液氨后及时从平衡混合物中分离出去，以促使平衡向生成氨的方向移动。

(2)将分离出NH_3后的原料气进行循环利用，并及时补充N_2和H_2，使反应物保持一定的浓度以利于合成氨反应。

三、化学反应的调控

1.影响化学反应进行的因素

(1)内因：参加反应的物质的组成、结构和性质等本身因素。

(2)外因：有温度、压强、浓度、催化剂等外界条件。

2.化学反应的调控

(1)化学反应的调控，就是通过改变反应条件使一个可能发生的反应按照某一方向进行。

(2)在实际生产中常常要结合设备条件、安全操作、经济成本等情况，综合考虑影响化学反应速率和化学平衡的因素，寻找一个适宜的生产条件。

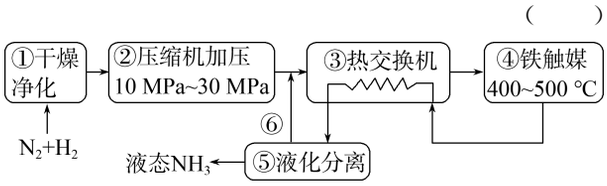
(3)要根据环境保护及社会效益等方面的规定和要求作出分析，权衡利弊，才能实施生产。

○ 任务型课堂 ○

任务 学会选择适宜的生产条件

评价活动

1.已知$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$　$\Delta H=-92.4\ kJ\cdot mol^{-1}$　$\Delta S=-198.2\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，下图为工业合成氨的流程图。下列说法不正确的是(　　)



A.步骤①中“净化”可以防止催化剂中毒

B.步骤②中“加压”既可以提高原料的转化率，又可以增大反应速率

C.步骤④有利于提高原料的平衡转化率

D.若此反应中ΔH和ΔS不随温度变化而变化，则保持此反应自发进行的温度应低于466.2 K

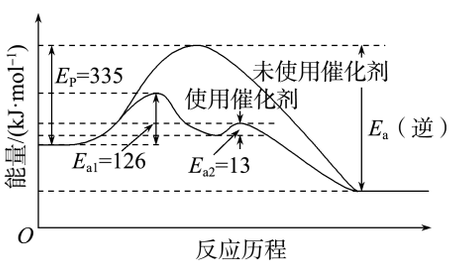
C　**解析**：步骤①中“净化”是除去杂质，以防铁催化剂中毒，A正确；合成氨的反应为气体分子数减小的反应，加压有利于平衡正向移动，提高原料转化

率，加压也可以增大反应速率，B 正确；步骤④中铁触媒是催化剂，加入催化剂，只能提高化学反应速率，不能提高原料的平衡转化率，C 错误；要使该反应自发进行，需使 $\Delta H-T\Delta S<0$，即 $-92.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-T\times(-0.198\ 2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})<0$，得 $T<466.2\ \text{K}$，因此保持此反应自发进行的温度应低于 466.2 K，D 正确。

2. 合成氨是人类科学技术上的一项重大突破，其反应原理为 $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)\quad \Delta H<0$。

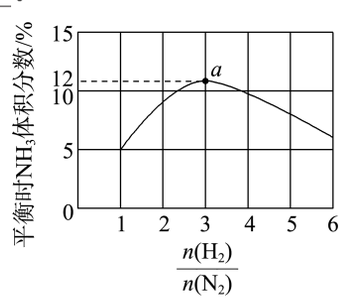
(1)该反应在_____(填“高温”或“低温”)下可自发进行。

(2)如图所示，合成氨反应中使用催化剂之后，正反应的活化能为_____$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$(已知：加入催化剂后，反应分两步进行，反应的活化能是两个过程中需要吸收能量较大的反应的活化能)。

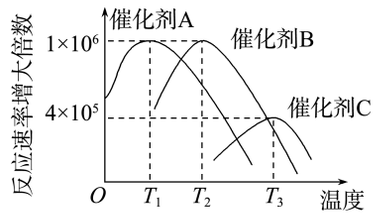


(3)从平衡视角考虑，工业合成氨应该选择常温条件，但实际工业生产却选择 500 ℃左右的高温，其原因是_____。

(4)如图所示表示 500 ℃、60 MPa 条件下，原料气投料比与平衡时 NH_3 的体积分数的关系。由图可知，理论上原料气投料比最佳为 $\frac{n(H_2)}{n(N_2)}=$_____，根据图中 a 点数据可计算出平衡时 N_2 的体积分数为_____。



(5)合成氨需要选择合适的催化剂，分别选用 A、B、C 三种催化剂进行实验，所得结果如图所示(其他条件相同)，则实际生产中适宜选择催化剂_____(填“A”“B”或“C”)，理由是_____。



解析：(1)该反应的 $\Delta H<0$、$\Delta S<0$，要使反应能自发进行，则 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$，在低温时可自发进行。(2)由题图及已知信息可知，使用催化剂之后，正反应的活化能为 $126\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。(3)工业合成氨的反应为 $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)\quad \Delta H<0$，从平衡角度看，降低温度平衡正向移动，但反应速率太低；而反应温度越高，反应速率越大，且在 500 ℃左右，催化剂的活性较高，若温度过高，平衡将逆向移动，不利于氨的合成，所以在实际工业生产中选择 500 ℃左右的高温。(4)由图可知，$n(H_2):n(N_2)=3$ 时，产物 NH_3 的体积分数最大。根据题图中的数据可知，a 点时 NH_3 的体积分数为 12%，投料比 $n(H_2):n(N_2)=3:1$，设起始加入的 N_2 的物质的量为 1 mol，参与反应的 N_2 的物质的量为 n mol，列“三段式”：

	$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$		
$n_{始}$/mol	1	3	0
Δn/mol	n	$3n$	$2n$
$n_{平}$/mol	$1-n$	$3-3n$	$2n$

则 $\frac{2n}{4-2n}\times 100\%=12\%$，解得 $n=\frac{3}{14}$，平衡时 N_2 体积分数为 $\frac{1-n}{4-2n}\times 100\%=22\%$。(5)由题图可知，催化剂 A 在较低温度下具有较高的催化活性，且合成氨反应是放热反应，低温对氨的合成有利，所以实际生产中适宜选择催化剂 A。

答案：(1)低温

(2)126

(3)反应温度越高，反应速率越大，且在 500 ℃左右，催化剂的活性较高，若温度过高，平衡将逆向移动，不利于氨的合成，所以在实际工业生产中选择 500 ℃左右的高温

(4)3　22%

(5)A　催化剂 A 在较低温度下具有较高的催化活性，且合成氨反应是放热反应，低温对氨的合成有利

【任务总结】

工业生产中，应从反应限度和反应速率两个角度选择生产的适宜条件，既要考虑尽量增大反应物的转化率，充分利用原料，又要选择较大的反应速率，提高单位时间内的产量，同时还要考虑设备的要求和技术条件等。

课后素养评价（十二）　化学反应的调控

建议用时：15分钟

基础巩固

1.下列有关合成氨工业的叙述中，可用勒夏特列原理来解释的是　　（　　）

A.使用铁触媒有利于合成氨

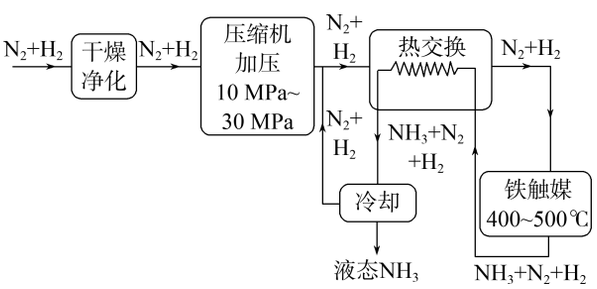
B.高压比常压条件更有利于合成氨的反应

C.500 ℃左右比室温更有利于合成氨的反应

D.合成氨时采用循环操作，可提高原料的利用率

B　**解析**：催化剂不影响平衡移动；合成氨采用500 ℃是综合考虑反应速率、转化率及催化剂的活性温度；合成氨采用循环操作与平衡移动无关。

2.下图为工业合成氨的流程图，下列说法不正确的是　　（　　）



A.对原料气进行干燥净化处理的目的是防止催化剂中毒

B.热交换过程提高了能量的利用率

C.工业上采用高温高压的条件生产氨气，符合勒夏特列原理

D.合成氨工业中采用循环操作主要是为了提高氮气和氢气的利用率

C　**解析**：氮气和氢气经过干燥净化，通过压缩机加压到10 MPa～30 MPa，通过热交换进入反应室，在催化剂作用下合成氨气，产生的气体经过冷却分离出液态氨气，剩余的氮气和氢气循环使用。干燥净化的目的是去除原料气中的杂质（如硫化物等），防止杂质使铁触媒中毒而失去催化活性，A正确；热交换可利用反应后的高温气体预热原料气（节约能源），同时冷却含氨气的混合气体，利于氨气液化分离，提高了能量的利用率，B正确；升高温度会降低平衡转化率，不完全符合勒夏特列原理，C错误；循环操作能将未反应的氢气和氮气重新送入反应器，提高原料利用率，D正确。

拓展提高

3.已知催化剂和反应条件与反应物的转化率和产物的选择性高度相关。控制相同投料比和相同反应时间，得到下列四组实验数据，则用CO_2生产甲醇的最优条件为　　（　　）

实验编号	温度/K	催化剂	CO_2的转化率/%	甲醇的选择性/%
A	543	Cu/ZnO纳米棒	12.3	42.3
B	543	Cu/ZnO纳米片	11.9	72.7
C	553	Cu/ZnO纳米棒	15.3	39.1
D	553	Cu/ZnO纳米片	12.0	70.6

B　**解析**：分别对比A、B和C、D实验，使用Cu/ZnO纳米片催化剂，甲醇的选择性高，对比B、D实验，温度升高，CO_2的转化率升高，但甲醇的选择性降低。

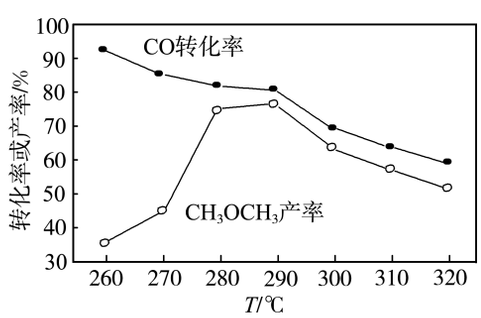
创新应用

4.在一定条件下，合成气发生如下两个主要反应：

$CO(g)+2H_2(g)\xlongequal{}CH_3OH(g)$　$\Delta H=-90.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

$2CO(g)+4H_2(g)\xlongequal{}CH_3OCH_3(g)+H_2O(g)$　$\Delta H=-204.7\ kJ\cdot mol^{-1}$

仅根据下图所示，写出该条件下制取甲醇的最佳温度为_____。



解析：由图可知，升高温度，CH_3OCH_3的产率增大，即副反应的反应程度增大，则主反应的反应程度降低，甲醇的产率降低。所以应该选择相对较低的温度制取甲醇，制取甲醇的最佳温度为260 ℃或低于260 ℃。

答案：260 ℃（或低于260 ℃）

★★★

迁·移·应·用

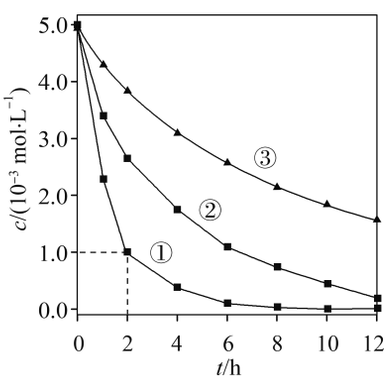
考点1　化学反应速率及影响因素

【教考衔接】

教材第二章第一节详细介绍了浓度、温度、压强、催化剂等对化学反应速率的影响。高考中高频考点主要集中在:化学反应速率的计算;外界条件(浓度、温度、压强、催化剂等)对反应速率的影响;化学反应速率的调控。

【典例示范】

【例1】(2024·安徽卷)室温下,为探究纳米铁去除水样中 SeO_4^{2-} 的影响因素,测得不同条件下 SeO_4^{2-} 浓度随时间变化关系如下图。



实验序号	水样体积/mL	纳米铁质量/mg	水样初始pH
①	50	8	6
②	50	2	6
③	50	2	8

下列说法正确的是　　(　　)

A.实验①中,0～2 h,平均反应速率 $v(SeO_4^{2-})=2.0\ mol\cdot L^{-1}\cdot h^{-1}$

B.实验③中,反应的离子方程式为 $2Fe+SeO_4^{2-}+8H^+=\!=\!=2Fe^{3+}+Se+4H_2O$

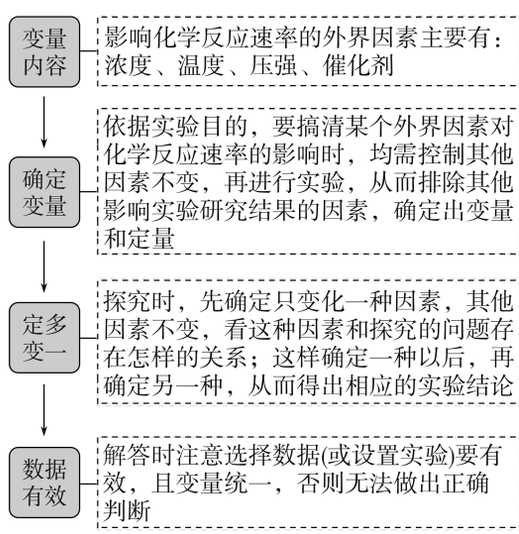
C.其他条件相同时,适当增加纳米铁质量可加快反应速率

D.其他条件相同时,水样初始pH越小,SeO_4^{2-} 的去除效果越好

C　**解析**:实验①中,0～2小时内平均反应速率 $v(SeO_4^{2-})=\dfrac{(5.0\times10^{-3}-1.0\times10^{-3})\ mol\cdot L^{-1}}{2\ h}=2.0\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot h^{-1}$,A错误;实验③中水样初始pH=8,溶液显弱碱性,发生反应的离子方程式中不能有 H^+,B错误;综合分析实验①和②可知,在相同时间内,实验①中 SeO_4^{2-} 浓度的变化量大,因此,其他条件相同时,适当增加纳米铁质量可加快反应速率,C正确;综合分析实验③和②可知,在相同时间内,实验②中 SeO_4^{2-} 浓度的变化量大,因此,其他条件相同时,适当减小水样初始pH,SeO_4^{2-} 的去除效果越好,但是当初始pH太小时,H^+ 浓度太大,纳米铁与 H^+ 反应速率加快,会导致与 SeO_4^{2-} 反应的纳米铁减少,因此,水样初始pH越小时 SeO_4^{2-} 的去除效果不一定越好,D错误。

【归纳总结】

应用"控制变量法"的解题策略



【针对训练】

1.(2024·甘肃卷)下列措施能降低化学反应速率的是　　(　　)

A.催化氧化氨制备硝酸时加入铂

B.中和滴定时,边滴边摇锥形瓶

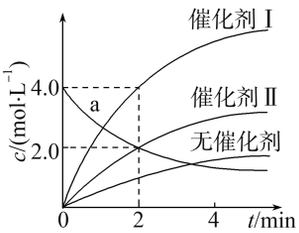
C.锌粉和盐酸反应时加水稀释

D.石墨合成金刚石时增大压强

C　**解析**:催化剂可以改变化学反应速率,一般来说,催化剂可以用来加快化学反应速率,故催化氧

化氨制备硝酸时加入铂可以加快化学反应速率，A项不符合题意；中和滴定时，边滴边摇锥形瓶，可以让反应物快速接触，可以加快化学反应速率，B项不符合题意；锌粉和盐酸反应时加水稀释会降低盐酸的浓度，会降低化学反应速率，C项符合题意；石墨合成金刚石，该反应中没有气体参与，增大压强不会改变化学反应速率，D项不符合题意。

2. 在相同条件下研究催化剂Ⅰ、Ⅱ对反应 X⟶2Y 的影响，各物质浓度 c 随反应时间 t 变化的部分曲线如图所示。下列说法正确的是　　（　　）



A. 无催化剂时，反应不能进行

B. 与催化剂Ⅰ相比，Ⅱ使反应的活化能更低

C. a 曲线表示使用催化剂Ⅱ时 X 的浓度随 t 的变化

D. 使用催化剂Ⅰ时，0～2 min，$v(X)=1.0\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

D　**解析**：由图可知，无催化剂时，随反应进行，生成物的浓度也在增加，说明反应也在进行，故 A 错误；由图可知，催化剂Ⅰ比催化剂Ⅱ催化效果好，反应速率大，说明催化剂Ⅰ使反应活化能更低，故 B 错误；由图可知，使用催化剂Ⅱ时，在 0～2 min 内 Y 的浓度变化了 2.0 mol·L^{-1}，而 a 曲线表示的 X 的浓度变化了 2.0 mol·L^{-1}，二者变化量之比不等于化学计量数之比，所以 a 曲线不表示使用催化剂Ⅱ时 X 的浓度随时间 t 的变化，故 C 错误；使用催化剂Ⅰ时，在 0～2 min 内，Y 的浓度变化了 4.0 mol·L^{-1}，则 $v(Y)=\frac{4.0\ mol\cdot L^{-1}}{2\ min}=2.0\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，$v(X)=\frac{1}{2}v(Y)=\frac{1}{2}\times 2.0\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}=1.0\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，故 D 正确。

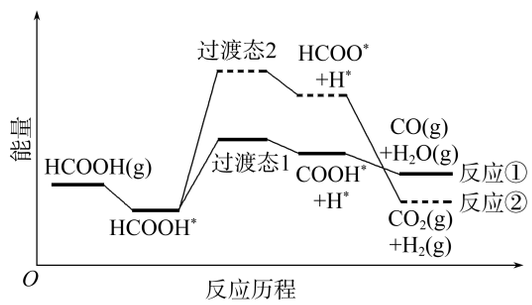
考点2　化学反应历程分析

【教考衔接】

教材第二章第一节详细介绍了活化能和催化剂对选择性的影响，高考中高频考点主要集中在：结合热化学和动力学，考查反应的难易、活化能的计算或利用活化能解释问题等。

【典例示范】

【例 2】（2025·安徽卷节选）一定温度下，使用某催化剂时反应历程如下图，反应①的选择性接近 100%，原因是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；升高温度，反应历程不变，反应①的选择性下降，可能的原因是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。



解析：反应①的选择性接近 100%，原因是反应①的活化能低，反应②活化能高，反应②进行的速率小，所以反应①的选择性接近 100%；反应①是吸热反应，升高温度平衡会正向移动，会有利于反应①进行，但反应①选择性下降，可能原因是催化剂在升温时活性降低或升温时催化剂对反应②更有利。

答案：反应①的活化能低，反应②活化能高，反应②的速率小　催化剂在升温时活性降低（或升温时催化剂对反应②更有利）

【归纳总结】

化学反应历程题目的解题要点

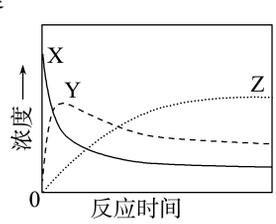
(1) 决速步骤：活化能最高的反应速率（最）小，是总反应的决速步骤。

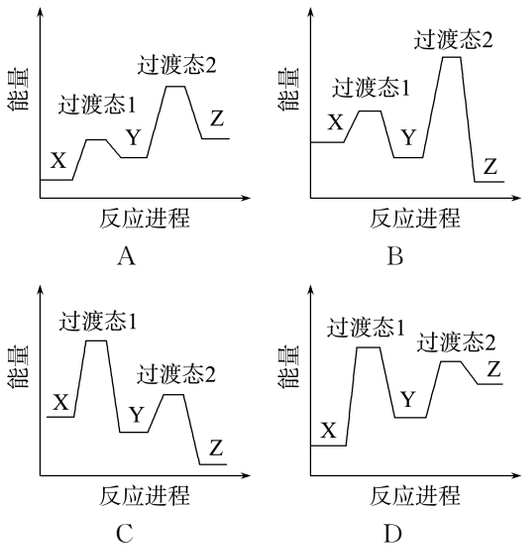
(2) 催化剂与中间产物：催化剂是参与基元反应，转化为其他物质，在后面的基元反应中又生成出来的物质，中间产物是由前面的基元反应生成，又参与后面基元反应的物质。

(3) 催化剂的吸附是放热过程，催化剂的脱附是吸热过程。

【针对训练】

3.（2024·安徽卷）某温度下，在密闭容器中充入一定量的 X(g)，发生下列反应：X(g)⇌Y(g)（$\Delta H_1<0$），Y(g)⇌Z(g)（$\Delta H_2<0$），测得各气体浓度与反应时间的关系如图所示。下列反应进程示意图符合题意的是　　（　　）

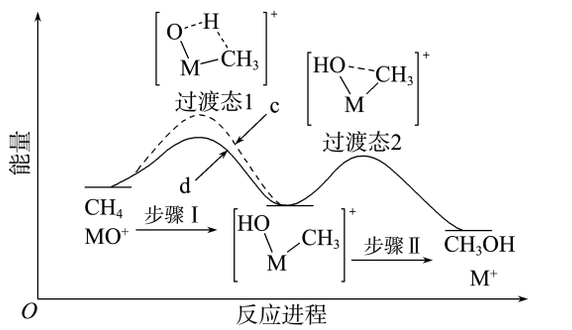




B　**解析**：由图可知，反应初期随着时间的推移X的浓度逐渐减小、Y和Z的浓度逐渐增大，后来随着时间的推移X和Y的浓度逐渐减小、Z的浓度继续逐渐增大，说明X(g)⇌Y(g)的反应速率大于Y(g)⇌Z(g)的反应速率，则反应X(g)⇌Y(g)的活化能小于反应Y(g)⇌Z(g)的活化能。A项，X(g)⇌Y(g)和Y(g)⇌Z(g)的ΔH都小于0，而图像显示Y的能量高于X，Z的能量高于Y，即图像显示X(g)⇌Y(g)和Y(g)⇌Z(g)均为吸热反应，不符合题意；B项，图像显示X(g)⇌Y(g)和Y(g)⇌Z(g)的ΔH都小于0，且X(g)⇌Y(g)的活化能小于Y(g)⇌Z(g)的活化能，符合题意；C项，图像显示X(g)⇌Y(g)和Y(g)⇌Z(g)的ΔH都小于0，但图像上X(g)⇌Y(g)的活化能大于Y(g)⇌Z(g)的活化能，不符合题意；D项，图像显示X(g)⇌Y(g)和Y(g)⇌Z(g)的ΔH都大于0，且X(g)⇌Y(g)的活化能大于Y(g)⇌Z(g)的活化能，不符合题意。

4.(2023·全国卷节选)通过电喷雾电离等方法得到的M^+(Fe^+、Co^+、Ni^+等)与O_3反应可得MO^+。MO^+与CH_4反应能高选择性地生成甲醇。

MO^+分别与CH_4、CD_4反应，体系的能量随反应进程的变化如图所示(两者历程相似，图中以CH_4示例)。



(1)步骤Ⅰ和Ⅱ中涉及氢原子成键变化的是_____(填“Ⅰ”或“Ⅱ”)。

(2)直接参与化学键变化的元素被替换为更重的同位素时，反应速率会变慢，则MO^+与CD_4反应的能量变化应为图中曲线_____(填“c”或“d”)。

(3)MO^+与CH_2D_2反应，氘代甲醇的产量CH_2DOD_____(填“>”“<”或“=”)CHD_2OH。若MO^+与CHD_3反应，生成的氘代甲醇有_____种。

解析：(1)步骤Ⅰ涉及的是碳氢键的断裂和氢氧键的形成，步骤Ⅱ中涉及碳氧键的形成，所以符合题意的是步骤Ⅰ。(2)直接参与化学键变化的元素被替换为更重的同位素时，反应速率会变慢，则此时正反应活化能会增大，根据图示可知，MO^+与CD_4反应的能量变化应为图中曲线c。(3)由(2)中可知，CH_2D_2中C—H比C—D更易断裂，CHD_2OH更易生成，产量更大。根据反应机理可知，若MO^+与CHD_3反应，生成的氘代甲醇可能为CHD_2OD或CD_3OH，共2种。

答案：(1)Ⅰ　(2)c　(3)<　2

考点3　化学平衡原理综合题

【教考衔接】

教材第二章第二节、第三节和第四节详细介绍了化学平衡、化学反应的方向及限度和化学平衡在工业生产中的调控作用。高考中高频考点主要集中在：化学平衡状态的判断；外界条件对化学反应速率与平衡的影响，平衡常数的表达式及相关计算；结合化工生产等实际情境，通过图表等形式考查信息处理能力和综合分析能力。

【典例示范】

【例3】(2025·安徽卷节选)Ⅰ.甲酸分解可获得超高纯度的CO。甲酸有两种可能的分解方式：

①$HCOOH(g)\xlongequal{}CO(g)+H_2O(g)$

$\Delta H_1=+26.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$HCOOH(g)\xlongequal{}CO_2(g)+H_2(g)$

$\Delta H_2=-14.9\ kJ\cdot mol^{-1}$

(1)一定温度下，向恒容密闭容器中通入一定量的HCOOH(g)，发生上述两个分解反应。下列说法中能表明反应达到平衡状态的是_____(填字母序号)。

a.气体密度不变

b.气体总压强不变

c.$H_2O(g)$的浓度不变

d.CO 和 CO_2 的物质的量相等

Ⅱ.甲烷和二氧化碳重整是制取合成气(CO 和 H_2)的重要方法,主要反应有:

③$CH_4(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)+2H_2(g)$

④$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$

⑤$CH_4(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+3H_2(g)$

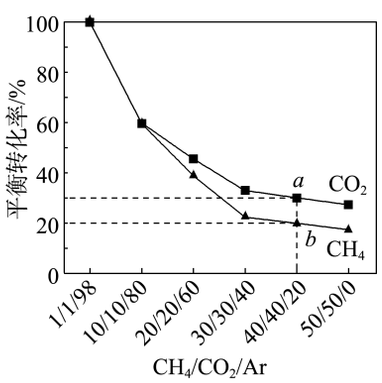
(2)恒温恒容条件下,可提高 CH_4 转化率的措施有_____(填字母序号)。

a.增加原料中 CH_4 的量

b.增加原料中 CO_2 的量

c.通入 Ar

(3)恒温恒压密闭容器中,投入不同物质的量之比的 $CH_4/CO_2/Ar$ 混合气,投料组成与 CH_4 和 CO_2 的平衡转化率之间的关系如下图。



ⅰ.投料组成中 Ar 的含量下降,平衡体系中 $n(CO):n(H_2)$的值将_____(填"增大""减小"或"不变")。

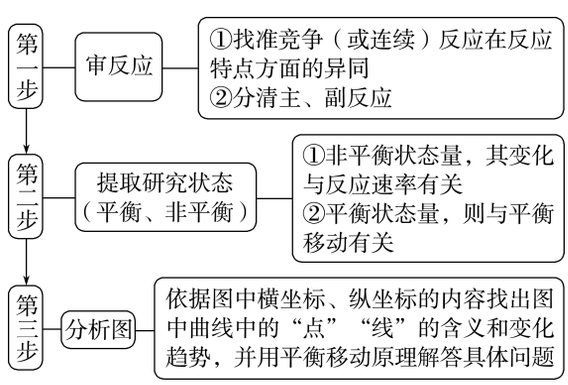
ⅱ.若平衡时 Ar 的分压为 p kPa,根据 a、b 两点计算反应⑤的平衡常数 $K_p=$_____(用含 p 的代数式表示,K_p 是用分压代替浓度计算的平衡常数,分压=总压×物质的量分数)。

解析:(1)a.气体质量是定值,体积是固定的,密度始终不变,气体密度不变,不能说明达到平衡状态;b.两个反应均为气体体积增大的反应,则随着反应进行,压强变大,气体总压强不变说明反应达到平衡状态;c.气体浓度不变是平衡状态的标志,则 $H_2O(g)$浓度不变说明反应达到平衡状态;d.CO 和 CO_2 物质的量相等,不能说明其浓度不变,不能判断反应达到平衡状态。(2)a.增加原料中 CH_4 的量,CH_4 的转化率降低;b.增大原料中 CO_2 的量,CH_4 转化率增大;c.通入 Ar,各物质浓度不变,平衡不移动,CH_4 转化率不变;故选 b。(3)据图可知,恒压时,随着 Ar 含量增大(图像从右到左),反应物的分压减小,相当于减压,平衡正向移动,压强不影响反应④平衡移动,则随着 Ar 含量下降,反应③和⑤平衡逆向移动,但甲烷的转化率下降得更快,而反应③甲烷和二氧化碳转化率相同,说明反应⑤逆移程度稍小,但 CO 减小得少,则 $n(CO):n(H_2)$增大;设初始投料:$n(CH_4)=4$ mol、$n(CO_2)=4$ mol、$n(Ar)=2$ mol,平衡时,甲烷转化率为 20%,二氧化碳的转化率为 30%,则平衡时:$n(CH_4)=4\ mol-4\ mol\times20\%=3.2\ mol$;$n(CO_2)=4\ mol-4\ mol\times30\%=2.8\ mol$;根据碳元素守恒:$n(CO)=8\ mol-n(CH_4)-n(CO_2)=8\ mol-3.2\ mol-2.8\ mol=2\ mol$;根据氧元素守恒:$n(H_2O)=8\ mol-n(CO)-2n(CO_2)=8\ mol-2\ mol-2\times2.8\ mol=0.4\ mol$;根据氢元素守恒:$n(H_2)=8\ mol-2n(CH_4)-n(H_2O)=8\ mol-2\times3.2\ mol-0.4\ mol=1.2\ mol$;平衡时,气体总物质的量为 $3.2\ mol+2.8\ mol+2\ mol+0.4\ mol+1.2\ mol+2\ mol=11.6\ mol$,Ar 的分压为 p kPa,则总压为 $5.8p$ kPa,$p(H_2)=\frac{1.2}{11.6}\times5.8p\ kPa=0.6p$ kPa、$p(CO)=\frac{2}{11.6}\times5.8p\ kPa=p$ kPa、$p(CH_4)=\frac{3.2}{11.6}\times5.8p\ kPa=1.6p$ kPa、$p(H_2O)=\frac{0.4}{11.6}\times5.8p\ kPa=0.2p$ kPa,反应⑤的平衡常数 $K_p=\frac{(0.6p)^3\times p}{1.6p\times0.2p}=0.675p^2$。

答案:(1)bc　(2)b　(3)ⅰ.增大　ⅱ.$0.675p^2$

思维建模

多反应、多平衡图像的解题模型



【针对训练】

5.(2025·四川卷)乙二醇是一种应用广泛的化工原料。以甲醛和合成气($CO+H_2$)为原料制备乙二醇,反应按如下两步进行:

①$HCHO(g)+CO(g)+H_2(g)=\!=\!=HOCH_2CHO(l)$

②$HOCH_2CHO(l)+H_2(g)=\!=\!=HOCH_2CH_2OH(l)$

已知:Δ_fH_m 为物质生成焓,反应焓变 $\Delta H=$产物生成焓之和−反应物生成焓之和。相关物质的生成

焓如下表所示。

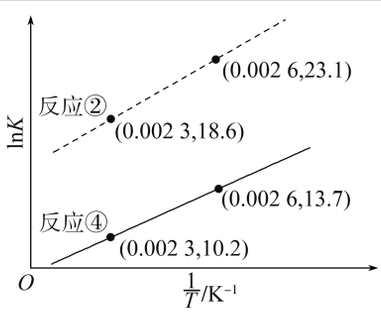
物质	HCHO(g)	CO(g)	H_2(g)	$HOCH_2CH_2OH$(l)
$\Delta_f H_m$/(kJ·mol^{-1})	−116	−111	0	−455

回答下列问题：

(1)生成乙二醇的总反应③的热化学方程式为_____，ΔS_____(填“>”“<”或“=”)0，反应在_____(填“高温”或“低温”)下自发进行。

(2)恒压时，合成气中 $n(H_2)$∶$n(CO)$增大，单位时间内 $HOCH_2CHO$(羟基乙醛)产率降低，其原因是_____。

(3)反应中伴随副反应④：$HCHO(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(l)$。平衡常数与温度之间满足关系 $\ln K=-\frac{\Delta H}{RT}+$常数，反应②和④的 $\ln K$ 与 $\frac{1}{T}$的关系如图所示，则 ΔH_2 _____(填“>”“<”或“=”)ΔH_4；欲抑制甲醇的生成，应适当_____(填“升高”或“降低”)反应温度，理由是_____。



(4)若反应在恒容密闭容器中进行，溶剂中甲醛初始浓度为 1.0 mol·L^{-1}。

①反应 5 h 后，羟基乙醛、乙二醇、甲醇的产率分别为 38%、8%、10%，则甲醛的平均消耗速率 v=_____mol·L^{-1}·h^{-1}。

②溶剂中 H_2 和 CO 浓度分别保持为 1.0×10^{-4} mol·L^{-1}、6.0×10^{-4} mol·L^{-1}，羟基乙醛、乙二醇、甲醇的平衡产率分别为 18%、34%、14%，则生成乙二醇的平衡常数 K=_____(科学记数，保留小数点后 2 位)。

解析：(1)将反应①和②相加，消去中间产物 $HOCH_2CH_2OH$(l)，得到总反应③：$HCHO(g)+CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons HOCH_2CH_2OH(l)$，$\Delta H=\sum\Delta_f H_m$(产物)$-\sum\Delta_f H_m$(反应物)，则 ΔH=(−455 kJ·mol^{-1})−[(−116 kJ·mol^{-1})+(−111 kJ·mol^{-1})+0]=−228 kJ·mol^{-1}；反应中气体分子数减少，混乱度降低，故 $\Delta S<0$；反应自发进行的条件：$\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$，$\Delta H$ 和 ΔS 均为负时，低温(T 较小)使 $\Delta G<0$，反应自发进行。(2)恒压时，合成气中 $n(H_2)$∶$n(CO)$增大，意味着 H_2 的分压增大，CO 的分压减小，反应速率与反应物浓度相关，CO 分压减小效应超过 H_2 分压增大的影响，导致反应①比反应②慢，故单位时间内羟基乙醛产率降低。(3)$\ln K$ 与 $\frac{1}{T}$的关系图中，斜率为 $-\frac{\Delta H}{R}$。图中反应②的斜率大于反应④，表明 $|\Delta H_2|>|\Delta H_4|$。由于两反应的 K 随温度降低均增大，均为放热反应($\Delta H<0$)，故 $\Delta H_2<\Delta H_4$；抑制甲醇生成，即让反应②的正向进行程度大于反应④，由图可知，随着 $\frac{1}{T}$的增大，反应②的 $\ln K$ 增大的程度大于反应④的 $\ln K$ 增大程度，故需要低温才能抑制甲醇的生成。(4)①生成 $HOCH_2CHO$ 消耗甲醛 38%，乙二醇消耗甲醛 8%，甲醇消耗甲醛 10%，总计 38%+8%+10%=56%。甲醛消耗量=1.0 mol·L$^{-1}\times$ 56%=0.56 mol·L^{-1}，则甲醛的平均消耗速率 $v=\frac{0.56\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{5\ \text{h}}=0.112\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$；②总反应③：$HCHO(g)+CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons HOCH_2CH_2OH(l)$，平衡常数表达式为 $K=\frac{c(HOCH_2CH_2OH)}{c(HCHO)c(CO)c^2(H_2)}$；平衡时 $c(HOCH_2CH_2OH)=0.34\times1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=0.34\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，$c(HOCH_2CHO)=0.18\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，$c(CH_3OH)=0.14\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，总甲醛消耗浓度：0.18 mol·L^{-1}+0.34 mol·L^{-1}+0.14 mol·L^{-1}=0.66 mol·L^{-1}，平衡时，$c(HCHO)=1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}-0.66\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=0.34\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$；已知 $c(H_2)=1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，$c(CO)=6.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，则 $K=\frac{0.34}{0.34\times6.0\times10^{-4}\times(1.0\times10^{-4})^2}\approx1.67\times10^{11}$。

答案：(1) $HCHO(g)+CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons HOCH_2CH_2OH(l)$ $\Delta H=-228\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ < 低温

(2)反应②的速率大于反应①

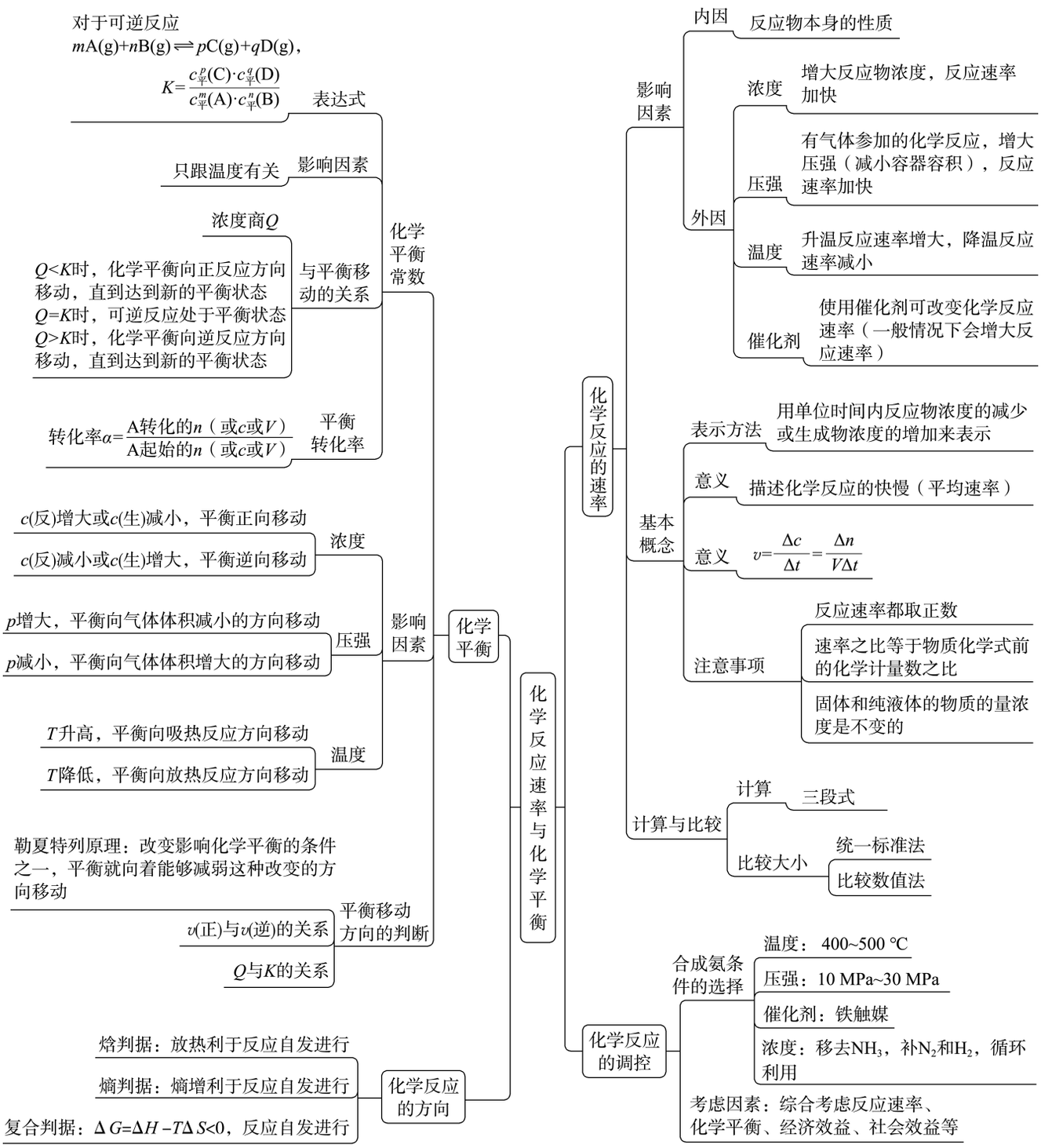
(3)< 降低 随着 $\frac{1}{T}$的增大，即温度降低，反应②的 $\ln K$ 增大的程度大于反应④的 $\ln K$ 增大程度

(4)①0.112 ②$1.67\times10^{11}$

★★★

重·构·拓·展

多维体系构建


化学反应速率与化学平衡
化学平衡
化学平衡常数
表达式
对于可逆反应 $mA(g)+nB(g)\rightleftharpoons pC(g)+qD(g)$，$K=\frac{c_{平}^{p}(C)\cdot c_{平}^{q}(D)}{c_{平}^{m}(A)\cdot c_{平}^{n}(B)}$
影响因素
只跟温度有关
与平衡移动的关系
浓度商Q
$Q<K$时，化学平衡向正反应方向移动，直到达到新的平衡状态
$Q=K$时，可逆反应处于平衡状态
$Q>K$时，化学平衡向逆反应方向移动，直到达到新的平衡状态
平衡转化率
转化率$\alpha=\frac{A转化的n（或c或V）}{A起始的n（或c或V）}$
影响因素
浓度
c(反)增大或c(生)减小，平衡正向移动
c(反)减小或c(生)增大，平衡逆向移动
压强
p增大，平衡向气体体积减小的方向移动
p减小，平衡向气体体积增大的方向移动
温度
T升高，平衡向吸热反应方向移动
T降低，平衡向放热反应方向移动
平衡移动方向的判断
勒夏特列原理：改变影响化学平衡的条件之一，平衡就向着能够减弱这种改变的方向移动
v(正)与v(逆)的关系
Q与K的关系
化学反应的方向
焓判据：放热利于反应自发进行
熵判据：熵增利于反应自发进行
复合判据：$\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$，反应自发进行
化学反应的速率
影响因素
内因
反应物本身的性质
外因
浓度
增大反应物浓度，反应速率加快
压强
有气体参加的化学反应，增大压强（减小容器容积），反应速率加快
温度
升温反应速率增大，降温反应速率减小
催化剂
使用催化剂可改变化学反应速率（一般情况下会增大反应速率）
基本概念
表示方法
用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示
意义
描述化学反应的快慢（平均速率）
意义
$v=\frac{\Delta c}{\Delta t}=\frac{\Delta n}{V\Delta t}$
注意事项
反应速率都取正数
速率之比等于物质化学式前的化学计量数之比
固体和纯液体的物质的量浓度是不变的
计算与比较
计算
三段式
比较大小
统一标准法
比较数值法
化学反应的调控
合成氨条件的选择
温度：400~500 ℃
压强：10 MPa~30 MPa
催化剂：铁触媒
浓度：移去NH_3，补N_2和H_2，循环利用
考虑因素：综合考虑反应速率、化学平衡、经济效益、社会效益等

单元测试卷(二)

(考查范围:第二章　时间:75分钟　分值:100分)

一、选择题:本题共15小题,每小题3分,共45分。每小题只有一个选项符合题目要求。

1.下列反应中,反应体系的焓增大且有电子转移的是(　　)

A.氧化钙与水的反应

B.过氧化氢的分解反应

C.金属钠和稀硫酸的反应

D.碳单质与二氧化碳的反应

D　**解析:**氧化钙与水的反应($CaO+H_2O=Ca(OH)_2$)为放热反应,体系的焓减小,且该反应没有电子的转移,故A不符合题意;过氧化氢的分解反应($2H_2O_2 \xlongequal{催化剂} 2H_2O+O_2\uparrow$)为放热反应,体系的焓减小,故B不符合题意;金属钠和稀硫酸的反应($2Na+H_2SO_4=Na_2SO_4+H_2\uparrow$)为放热反应,体系的焓减小,故C不符合题意;碳与二氧化碳的反应($C+CO_2 \xlongequal{高温} 2CO$)为吸热反应,体系的焓增大,该反应是氧化还原反应,有电子的转移,故D符合题意。

2.下列有关化学反应速率的说法正确的是(　　)

A.反应$2A(g)+B(g)=3C(g)+4D(s)$,若反应速率$v(A)=0.1\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$,则也可用产物D表示为$v(D)=12\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

B.锌和足量稀硫酸制备H_2的反应中,加入少量铜粉,产生H_2的速率增大,H_2的总量不变

C.对于有气体参加的反应,增大压强,活化分子百分数增加,反应速率增大,化学平衡发生移动

D.对于可逆反应,升高温度,正逆反应速率均会增大,化学平衡常数变大

B　**解析:**D为纯固体,不能用D表示反应速率,A错误;锌和足量稀硫酸制备H_2的反应中,加入少量铜粉,形成$Zn\text{-}Cu\text{-}H_2SO_4$原电池,产生$H_2$的速率增大,硫酸足量,决定$H_2$总量的为Zn,Zn的量没有改变,则$H_2$的总量不变,B正确;对于有气体参加的反应增大压强,活化分子百分数不变,但单位体积内活化分子总数增加,反应速率增大,但平衡不一定移动,C错误;对于可逆反应,升高温度,活化分子百分数增大,正逆反应速率均会增大,化学平衡常数可能变大,也可能变小,D错误。

3.下列说法不正确的是(　　)

A.NaOH溶液与稀盐酸反应的活化能很小

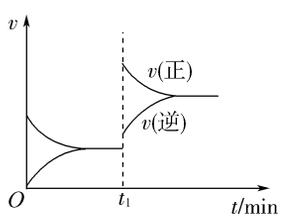
B.发生有效碰撞的分子一定是活化分子

C.升高温度和增大压强都可以提高反应体系内活化分子百分数

D.催化剂可以改变反应的活化能,可以提高活化分子百分数,但是不能改变反应热

C　**解析:**NaOH溶液与稀盐酸反应的活化能很小,A项正确;由化学反应过程可知,发生有效碰撞的分子一定是活化分子,B项正确;升高温度,活化分子百分数增加,增大压强是增加了单位体积内活化分子的数量,并没有增大活化分子的百分数,C项错误;催化剂可以改变反应的活化能,可以提高活化分子百分数,但是不能改变反应热,D项正确。

4.如图为某化学反应的速率与时间的关系示意图。下列有关t_1时刻改变条件的说法正确的是(　　)



A.$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$　$\Delta H<0$,t_1时刻升高温度

B.$4NH_3(g)+5O_2(g)\rightleftharpoons 4NO(g)+6H_2O(g)$　$\Delta H<0$,t_1时刻增大O_2浓度

C.$H_2O(g)+CO(g)\rightleftharpoons H_2(g)+CO_2(g)$　$\Delta H>0$,t_1时刻增大压强

D.$C(s)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2(g)$　$\Delta H>0$,t_1时刻升高温度

D　**解析:**A项,该反应为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,逆反应速率大于正反应速率,与图像不符,故A错误;B项,增大氧气的浓度,逆反应速率瞬间不变,与图像不符,故B错误;C项,该反应前后气体体积不变,增大压强,正、逆反应速率同等程度增大,与图像不符,故C错误;D项,该反应为吸热反应,升高温度,平衡正向移动,正、逆反应速率均增大,且正反应速率大于逆反应速率,与图像相符,故D正确。

5.在一定条件下,可逆反应$I_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)$　$\Delta H<0$达到化学平衡,要使混合气体的颜色加深,可以采取的措施是(　　)

A.降低温度　　B.增大H_2的浓度

C.增大压强　　D.减小压强

C　**解析**：正反应是放热反应，降低温度，平衡正向移动，$c(I_2)$减小，混合气体的颜色变浅，故A错误；增大H_2的浓度，平衡向正反应方向移动，$c(I_2)$减小，混合气体的颜色变浅，故B错误；增大压强，平衡不移动，但$c(I_2)$增大，混合气体的颜色加深，故C正确；减小压强，$c(I_2)$减小，混合气体的颜色变浅，故D错误。

6. 已知：NO和O_2转化为NO_2的反应机理如下：

①$2NO(g) \rightleftharpoons N_2O_2(g)$（快）　$\Delta H_1<0$　平衡常数K_1；

②$N_2O_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$（慢）　$\Delta H_2<0$　平衡常数K_2。

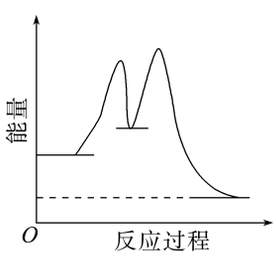
下列说法正确的是　（　）

A. 反应①是决定$2NO(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$反应速率的关键步骤

B. $2NO(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$的平衡常数$K=\dfrac{K_1}{K_2}$

C. $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)+O_2(g)$的$\Delta H=-(\Delta H_1+\Delta H_2)$

D. 反应过程中的能量变化可用下图表示



C　**解析**：慢反应是决定整个反应的关键步骤，A错误；$2NO(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$由反应①和反应②相加得到，故平衡常数$K=K_1\times K_2$，B错误；由盖斯定律可知$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)+O_2(g)$的反应热$\Delta H=-(\Delta H_1+\Delta H_2)$，C正确；反应过程中的能量变化应体现出两步反应均是生成物能量低于反应物能量，且第二步活化能高于第一步，D错误。

7. 合成氨工业中，原料气（N_2、H_2及少量CO、NH_3的混合气）在进入合成塔前需经过铜氨液处理，目的是除去其中的CO，其反应为$[Cu(NH_3)_2]^+ + CO + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3CO]^+$　$\Delta H<0$。下列说法错误的是　（　）

A. 原料气中H_2的体积分数越大，平衡混合物中NH_3的体积分数也越大

B. 杂质有可能引发催化剂中毒

C. 使用催化剂可降低反应的活化能，大大提高生产效率

D. 铜氨液再生的适宜条件是高温低压

A　**解析**：合成氨时适当增大H_2的量，平衡正向移动，混合物中NH_3的体积分数变大，但不是原料气中H_2的体积分数越大，平衡混合物中NH_3的体积分数越大，无杂质时，理论上当投料比$\dfrac{n(H_2)}{n(N_2)}=3$时，NH_3的体积分数最大，A错误；CO可能会引发催化剂中毒，导致催化活性下降，B正确；使用催化剂可降低反应的活化能，加快反应速率，从而大大提高生产效率，C正确；根据铜氨液与CO、NH_3的反应可知，要使铜氨液再生，需使平衡向逆反应方向移动，升高温度和减压均可使平衡逆向移动，满足要求，D正确。

8. 对于反应$2N_2O_5(g)=\!=\!=4NO_2(g)+O_2(g)$，某位研究者提出如下反应历程：

第一步：$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2+NO_3$　ΔH_1（快速平衡）

第二步：$NO_2+NO_3=\!=\!=NO+NO_2+O_2$　ΔH_2（慢反应）

第三步：$NO+NO_3=\!=\!=2NO_2$　ΔH_3（快反应）

下列说法正确的是　（　）

A. 使用催化剂可以改变第一步中NO_2的平衡产率

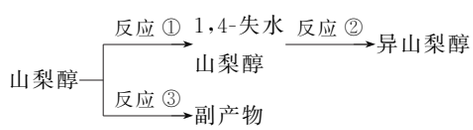
B. 第二步NO_2和NO_3的碰撞都是有效的

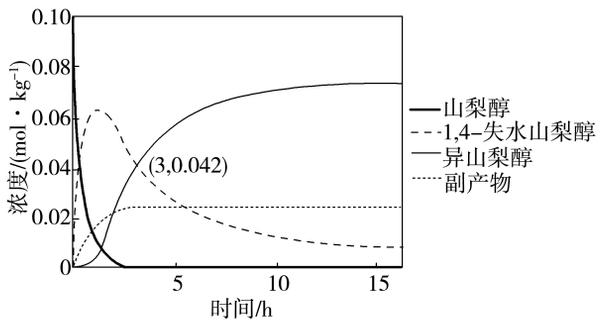
C. 反应$2N_2O_5(g)=\!=\!=4NO_2(g)+O_2(g)$的$\Delta H=2\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3$

D. 第二步反应的活化能小于第三步反应的活化能

C　**解析**：催化剂只能改变化学反应速率，不能改变化学反应进行的限度，不能改变第一步中NO_2的平衡产率，故A错误；第二步反应生成物中有NO_2，说明NO_2与NO_3的碰撞仅部分有效，故B错误；由①$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2+NO_3$　ΔH_1，②$NO_2+NO_3=\!=\!=NO+NO_2+O_2$　ΔH_2，③$NO+NO_3=\!=\!=2NO_2$　ΔH_3，可知$2\times$①$+$②$+$③得$2N_2O_5(g)=\!=\!=4NO_2(g)+O_2(g)$，故该反应$\Delta H=2\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3$，故C正确；第二步属于慢反应，说明反应不容易进行，第三步属于快反应，说明反应容易进行，则第二步反应的活化能大于第三步反应的活化能，故D错误。

9. 异山梨醇是一种由生物质制备的高附加值化学品；150 ℃时其制备过程及相关物质浓度随时间的变化如图所示，15 h后异山梨醇的浓度不再变化。下列说法错误的是　（　）





A.3 h时,反应②的正、逆反应速率相等

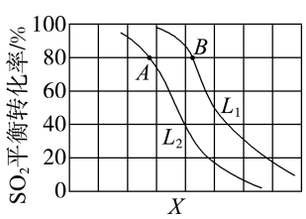
B.该温度下的平衡常数:①>②

C.0~3 h平均反应速率v(异山梨醇)=0.014 mol·kg^{-1}·h^{-1}

D.反应②加入催化剂不改变反应物的平衡转化率

A　**解析**:由图可知,3 h后异山梨醇的浓度继续增大,15 h后异山梨醇的浓度才不再变化,所以3 h时反应②未达到平衡状态,即正、逆反应速率不相等,故A错误;图像显示该温度下,15 h后所有物质的浓度都不再变化,且此时山梨醇转化完全,即反应充分,而1,4-失水山梨醇仍有剩余,即反应②正向进行程度小于反应①,即反应②的反应限度小于反应①,所以该温度下的平衡常数:①>②,故B正确;由图可知,0~3 h异山梨醇的浓度变化量为0.042 mol·kg^{-1},所以平均反应速率v(异山梨醇)$=\frac{0.042\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{3\ \text{h}}=0.014\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,故C正确;催化剂只能改变化学反应速率,不能改变物质的平衡转化率,所以反应②加入催化剂不改变反应物的平衡转化率,故D正确。

10. 生产硫酸的主要反应为$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)\quad \Delta H<0$。图中$L$($L_1$、$L_2$)、$X$可分别代表压强或温度。下列说法正确的是　(　　)



A.X代表压强

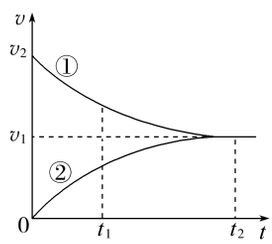
B.$L_1>L_2$

C.A、B两点对应的平衡常数相同

D.一定温度下,当混合气体中$n(SO_2):n(O_2):n(SO_3)=2:1:2$,则反应一定达到平衡状态

B　**解析**:因该反应的正反应是一个气体分子数减少的反应,增大压强,平衡向正反应方向移动,二氧化硫的平衡转化率应增大,因此L代表压强,X代表温度,且$L_1>L_2$,故A项错误、B项正确;由上述分析可知,X代表温度,A、B两点的温度不同,则化学平衡常数不同,故C项错误;一定温度下,当混合气体中$n(SO_2):n(O_2):n(SO_3)=2:1:2$时,混合物中各组分的浓度不一定保持不变,故不一定是平衡状态,故D项错误。

11. 工业上苯乙烯的生产主要采用乙苯脱氢工艺:$C_6H_5CH_2CH_3(g)\rightleftharpoons C_6H_5CH=CH_2(g)+H_2(g)$。某条件下无催化剂存在时,该反应的正、逆反应速率$v$随时间$t$的变化关系如图所示。下列说法正确的是　(　　)



A.曲线①表示的是逆反应的v-t关系

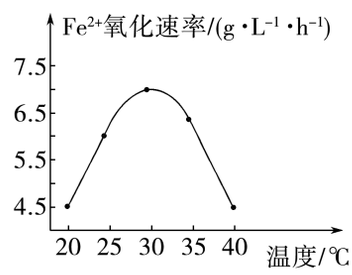
B.t_2时刻体系处于平衡状态

C.反应进行到t_1时,$Q>K$(Q为浓度商)

D.催化剂存在时,v_1增大,v_2减小

B　**解析**:反应为乙苯制备苯乙烯的过程,开始时反应物浓度最大,生成物浓度为0,所以曲线①表示的是正反应的v-t关系,A错误;t_2时,正、逆反应速率相等,体系处于平衡状态,B正确;t_1时,平衡正向移动,故$Q<K$,C错误;催化剂能降低反应的活化能,使反应的v_1、v_2都增大,D错误。

12. $FeSO_4$被硫杆菌催化氧化的反应为$4FeSO_4+O_2+2H_2SO_4\xrightarrow{\text{硫杆菌}}2Fe_2(SO_4)_3+2H_2O$。硫杆菌存在时$Fe^{2+}$被氧化的速率与温度的关系如图所示。下列有关说法错误的是　(　　)



A.硫杆菌作催化剂

B.Fe^{2+}被氧化的速率随温度的升高而增大

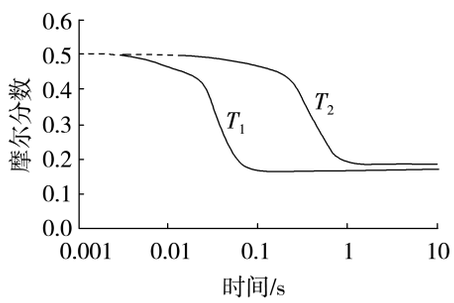
C.$FeSO_4$被氧化的最佳温度为30 ℃

D.硫杆菌可能在40 ℃时失去生物活性

B　**解析**:由化学方程式$4FeSO_4+O_2+2H_2SO_4\xrightarrow{\text{硫杆菌}}2Fe_2(SO_4)_3+2H_2O$可知,硫杆菌作催化剂,故A正确;由图像可知,$Fe^{2+}$被氧化的速率在

30 ℃之前随温度升高而增大，30 ℃之后随温度升高而减小，故B错误；由图像可知，Fe^{2+}被氧化的速率在温度为30 ℃时最大，故C正确；40 ℃时Fe^{2+}被氧化的速率很小，可能是因为硫杆菌在40 ℃时失去生物活性，故D正确。

13. 逆水气变换反应：$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$　$\Delta H>0$。一定压强下，按CO_2、H_2的物质的量之比$n(CO_2):n(H_2)=1:1$投料，T_1、T_2温度时反应物物质的量分数随时间变化的关系如图所示。已知该反应的速率方程为$v=kc^{0.5}(H_2)c(CO_2)$，T_1、T_2温度时反应速率常数k分别为k_1、k_2。下列说法正确的是　（　）



A. $k_1<k_2$

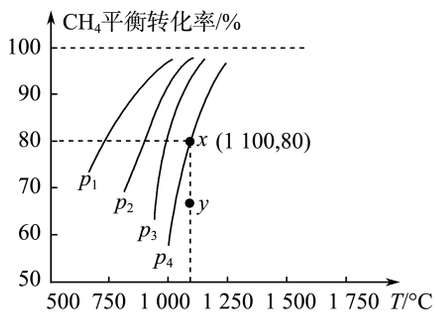
B. T_1、T_2温度下反应达到平衡时反应速率的比值：$\frac{v(T_1)}{v(T_2)}<\frac{k_1}{k_2}$

C. 温度不变，仅改变体系的初始压强，反应物的物质的量分数随时间变化的曲线不变

D. T_2温度下，改变初始投料比例，可使平衡时各组分的物质的量分数与T_1温度时相同

B　**解析**：由图可知，该反应在T_1温度时的反应速率比T_2时的大，则$T_1>T_2$；T_1温度下达到平衡时反应物的物质的量分数小于T_2温度下平衡时反应物的物质的量分数；由于起始CO_2与H_2的物质的量之比为1∶1，则达到平衡时，CO_2和H_2的物质的量分数相等。根据分析可知，该反应在T_1温度时的反应速率比T_2时的大，反应速率常数与温度有关，结合反应速率方程知$k_1>k_2$，A项错误；反应的速率方程为$v=kc^{0.5}(H_2)c(CO_2)$，则$\frac{v(T_1)}{v(T_2)}=\frac{k_1c_1^{0.5}(H_2)c_1(CO_2)}{k_2c_2^{0.5}(H_2)c_2(CO_2)}$，$T_1$温度下达到平衡时反应物的物质的量分数低于$T_2$温度下平衡时反应物的物质的量分数，则$\frac{v(T_1)}{v(T_2)}<\frac{k_1}{k_2}$，B项正确；温度不变，仅改变体系初始压强，虽然平衡不移动，但反应物的浓度改变，反应速率改变，反应达到平衡的时间改变，反应物的物质的量分数随时间的变化曲线改变，C项错误；T_2温度下，改变初始投料比，相当于改变某一反应物的浓度，达到平衡时H_2和CO_2的物质的量分数不可能相等，故不能使平衡时各组分的物质的量分数与T_1温度时相同，D项错误。

14. 在一恒容的密闭容器中充入0.1 mol·L^{-1}的CO_2、0.1 mol·L^{-1}的CH_4，在一定条件下发生反应：$CH_4(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)+2H_2(g)$，测得$CH_4$平衡时的转化率与温度、压强的关系如图所示，下列有关说法不正确的是　（　）



A. 上述反应的$\Delta H>0$

B. 压强：$p_4<p_3<p_2<p_1$

C. 压强为p_4时，1 100 ℃时反应达到平衡，则此时$c(CO)=0.16$ mol·L^{-1}

D. 压强为p_4时，在y点：v(正)$>v$(逆)

B　**解析**：由图像可知压强一定时，温度越高，甲烷的平衡转化率越高，故正反应为吸热反应，$\Delta H>0$，A项正确；该反应为气体分子总数增加的反应，压强越大，甲烷的平衡转化率越小，故压强$p_4>p_3>p_2>p_1$，B项错误；p_4时，1 100 ℃时，甲烷的平衡转化率为80.00%，故平衡时各物质的浓度分别为$c(CH_4)=0.02$ mol·L^{-1}，$c(CO_2)=0.02$ mol·L^{-1}，$c(CO)=0.16$ mol·L^{-1}，$c(H_2)=0.16$ mol·L^{-1}，C项正确；压强为p_4时，y点未达到平衡，平衡正向移动，此时v(正)$>v$(逆)，D项正确。

15. 紫外光照射时，在不同催化剂作用下将CO_2和H_2O(g)转化为CH_4和O_2，CH_4产量随光照时间的变化如图1，以$TiO_2/Cu_2Al_2O_4$为催化剂，可以将CO_2和CH_4直接转化成乙酸，不同温度下催化剂的催化效率与乙酸的生成速率的关系如图2。下列有关说法正确的是　（　）

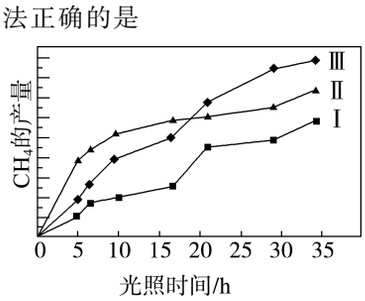


图1

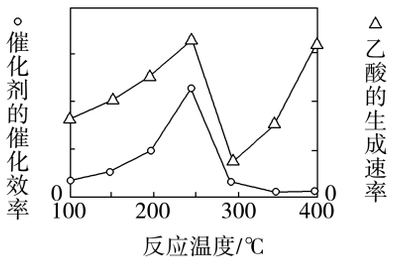


图2

A.0～15 h内，CH_4的平均生成速率：Ⅰ＞Ⅲ＞Ⅱ

B.15 h后，CH_4产量：Ⅲ＞Ⅱ＞Ⅰ

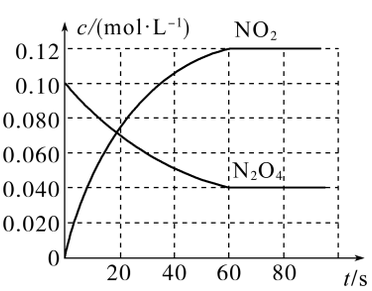
C.250 ℃左右催化剂的活性最好

D.生成乙酸的最佳温度：400 ℃以上

C　**解析**：由图1可知，0～15 h内，CH_4的产量从大到小的顺序为Ⅱ＞Ⅲ＞Ⅰ，则CH_4的平均生成速率从大到小的顺序为Ⅱ＞Ⅲ＞Ⅰ，A项错误；由图1可知，在15 h后，CH_4产量有Ⅱ＞Ⅲ＞Ⅰ和Ⅲ＞Ⅱ＞Ⅰ两种情况，B项错误；由图2可知，250 ℃左右催化剂的催化效率最高，则催化活性最好，C项正确；由图2可知，温度在400 ℃时，催化剂的催化效率几乎为0，但在250 ℃左右时，乙酸的生成速率和催化剂的催化效率都很高，则生成乙酸的最佳温度范围为250 ℃左右，D项错误。

二、非选择题：本题共4小题，共55分。

16.(13分)在容积为2.0 L的密闭容器中，通入一定量的N_2O_4，发生反应：$N_2O_4(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$。100 ℃时，各物质浓度随时间的变化如图所示。



(1)0～60 s，$v(N_2O_4)=$_____。

(2)下列叙述中，能说明该反应达到化学平衡状态的是_____(填字母序号)。

A.NO_2的生成速率是N_2O_4的生成速率的2倍

B.单位时间内消耗a mol N_2O_4，同时生成$2a$ mol NO_2

C.容器内的压强不再变化

D.容器内混合气体的密度不再变化

(3)降低温度，混合气体的颜色变浅，正反应是_____(填“放热”或“吸热”)反应。

(4)欲提高N_2O_4的平衡转化率，理论上可以采取的措施为_____(填字母序号)。

A.增大压强　　B.升高温度

C.加入催化剂

(5)100 ℃时，该反应的化学平衡常数为_____。

(6)100 ℃时，在容器中按初始浓度$c(N_2O_4)=0.10$ mol·L^{-1}、$c(NO_2)=0.10$ mol·L^{-1}投料，反应_____(填“正向”或“逆向”)进行。

解析：(1)由图可知，0～60 s，N_2O_4的浓度减少量为0.10 mol·L^{-1}－0.04 mol·L^{-1}＝0.06 mol·L^{-1}，$v(N_2O_4)=\dfrac{0.06\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{60\ \text{s}}=0.001\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$。(2)$NO_2$的生成速率和$N_2O_4$的生成速率分别表示正、逆反应速率，其比值等于化学计量数之比，说明反应达到化学平衡状态，A正确；单位时间内消耗a mol N_2O_4，同时生成$2a$ mol NO_2，反应方向相同，反应不一定达到化学平衡状态，B错误；该反应为气体分子数增大的反应，容器内的压强不再变化，说明反应达到了平衡状态，C正确；反应在恒容容器内发生，气体质量和体积一直不变，容器内混合气体的密度不再变化，反应不一定达到化学平衡状态，D错误。(3)降低温度，混合气体的颜色变浅，说明降温使反应向生成N_2O_4的方向移动，即逆反应是放热反应，所以正反应为吸热反应。(4)增大压强，平衡逆向移动，N_2O_4的平衡转化率减小，A错误；该反应是吸热反应，升高温度，平衡正向移动，N_2O_4的平衡转化率增大，B正确；加入催化剂只能增大反应速率，不能提高平衡转化率，C错误。(5)平衡时N_2O_4的浓度减少量为0.06 mol·L^{-1}，则

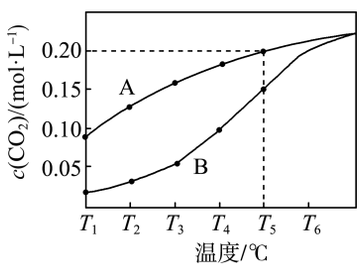
	$N_2O_4(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$	
$c_{始}$/(mol·L^{-1})	0.1	0
Δc/(mol·L^{-1})	0.06	0.12
$c_{平}$/(mol·L^{-1})	0.04	0.12

平衡常数$K=\dfrac{c^2(NO_2)}{c(N_2O_4)}=\dfrac{0.12^2}{0.04}=0.36$。(6)100 ℃时，在容器中按初始浓度$c(N_2O_4)=0.10$ mol·L^{-1}、$c(NO_2)=0.10$ mol·L^{-1}投料，浓度商$Q=\dfrac{c^2(NO_2)}{c(N_2O_4)}=\dfrac{0.1^2}{0.1}=0.1$，$Q<K$，则反应正向进行。

答案：(1)0.001 mol·L^{-1}·s^{-1}　(2)AC　(3)吸热　(4)B　(5)0.36　(6)正向

17.(14分)在一个体积为2 L的真空密闭容器中加入0.5 mol $CaCO_3$，发生反应$CaCO_3(s)\rightleftharpoons CaO(s)$

$+CO_2(g)$，测得二氧化碳的物质的量浓度随温度的变化关系如图所示，图中Ⅰ表示CO_2的平衡浓度与温度的关系曲线，Ⅱ表示不同温度下反应经过相同时间时CO_2的物质的量浓度的变化曲线。请按要求回答下列问题：



(1)该反应正反应为_____(填“吸”或“放”)热反应，温度为T_5℃时，该反应耗时40 s达到平衡，则T_5℃时，该反应的平衡常数数值为_____。

(2)如果该反应的平衡常数K值变大，该反应_____(填字母序号)。

a.一定向逆反应方向移动

b.在平衡移动时正反应速率先增大后减小

c.一定向正反应方向移动

d.在平衡移动时逆反应速率先减小后增大

(3)保持温度、体积不变，充入CO_2气体，则$CaCO_3$的质量_____(填“增大”“减小”或“不变”，下同)，CaO的质量_____，CO_2的浓度_____。

解析：(1)由图可知，随着温度的升高，二氧化碳的平衡浓度增大，说明平衡向正反应方向移动，所以正反应为吸热反应，根据化学方程式可知，平衡常数$K=c(CO_2)$，所以T_5℃时，$K=0.20$。(2)平衡常数增大，说明平衡正向移动，此时改变的条件为升高温度，a项错误，c项正确；在平衡移动时，由于是升高温度，所以正反应速率增大，由于正反应是吸热反应，升温平衡正向移动，随着反应的进行，正反应速率又逐渐减小，b项正确；根据b的分析可知，升高温度，逆反应速率也增大，d项错误。(3)保持体积、温度不变，充入CO_2气体，平衡逆向移动，则$CaCO_3$的质量增大，CaO的质量减小，根据平衡常数$K=c(CO_2)$可知，温度不变，平衡常数不变，则CO_2的浓度不变。

答案：(1)吸　0.20　(2)bc　(3)增大　减小　不变

18.(14分)水煤气是H_2的主要来源，研究CaO对C-H_2O体系制H_2的影响，涉及的主要反应如下：

(Ⅰ)$C(s)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2(g)$　$\Delta H_1>0$

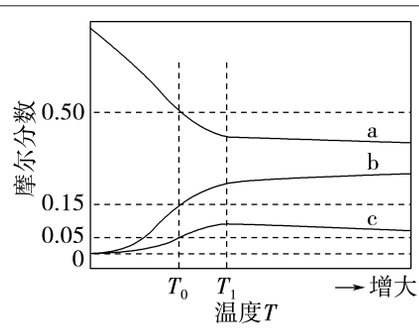
(Ⅱ)$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$　$\Delta H_2<0$

(Ⅲ)$CaO(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons CaCO_3(s)$　$\Delta H_3<0$

回答下列问题：

(1)$C(s)+CaO(s)+2H_2O(g)\rightleftharpoons CaCO_3(s)+2H_2(g)$的焓变$\Delta H=$_____(用代数式表示)。

(2)压强p下，C-H_2O-CaO体系达到平衡后，图示温度范围内C(s)已完全反应，$CaCO_3(s)$在T_1温度时完全分解。气相中CO、CO_2和H_2的物质的量分数随温度的变化如图所示，则a线对应物质为_____(填化学式)。当温度高于T_1时，随温度升高c线对应物质的物质的量分数逐渐降低的原因是_____。



(3)压强p下、温度为T_0时，图示三种气体的物质的量分数分别为0.50、0.15、0.05，则反应$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$的平衡常数$K_p=$_____；此时气体的总物质的量为4.0 mol，则$CaCO_3(s)$的物质的量为_____mol；若向平衡体系中通入少量$CO_2(g)$，重新达到平衡后，分压$p(CO_2)$将_____(填“增大”“减小”或“不变”)。

解析：(1)已知三个反应：

Ⅰ.$C(s)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2(g)$

Ⅱ.$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$

Ⅲ.$CaO(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons CaCO_3(s)$

设目标反应$C(s)+CaO(s)+2H_2O(g)\rightleftharpoons CaCO_3(s)+2H_2(g)$为Ⅳ，根据盖斯定律，Ⅳ＝Ⅰ＋Ⅱ＋Ⅲ，所以$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3$。(2)图示温度范围内C(s)已完全反应，则反应Ⅰ已经进行完全，反应Ⅱ和Ⅲ均为放热反应，从开始到T_1，温度不断升高，反应Ⅱ和Ⅲ的平衡逆向移动，依据反应Ⅱ，H_2的量减少，物质的量分数减小，CO的

量增大，物质的量分数增大，所以a线代表H_2的物质的量分数随温度的变化，则c线代表CO_2的物质的量分数随温度的变化，开始到T_1，CO_2的物质的量分数升高，说明在这段温度范围内，反应Ⅲ占主导，当温度高于T_1，$CaCO_3(s)$已完全分解，只发生反应Ⅱ，所以CO_2的物质的量分数减小。(3)压强p下、温度为T_0时，H_2、CO、CO_2的物质的量分数分别为0.50、0.15、0.05，则$H_2O(g)$的物质的量分数为$1-0.5-0.15-0.05=0.3$，则反应$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$的平衡常数$K_p=\frac{p(CO_2)\times p(H_2)}{p(CO)\times p(H_2O)}=\frac{0.05p\times0.5p}{0.15p\times0.3p}=\frac{5}{9}$；此时气体总物质的量为4.0 mol，则$n(H_2)=2.0$ mol，$n(CO)=0.6$ mol，$n(CO_2)=0.2$ mol，$n(H_2O)=1.2$ mol，设从起始到该时刻，三个反应中物质的转化量分别为

Ⅰ	$C(s)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2(g)$			
Δn_1/mol	a	a	a	a
Ⅱ	$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$			
Δn_2/mol	b	b	b	b
Ⅲ	$CaO(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons CaCO_3(s)$			
Δn_3/mol	c	c	c	

$(a-b)$ mol$=0.6$ mol，$(a+b)$ mol$=2.0$ mol，得$a=1.3$，$b=0.7$。$n(CO_2)=(b-c)$mol$=0.2$ mol，则$c=0.5$，$n(CaCO_3)=c$ mol$=0.5$ mol。若向平衡体系中通入少量$CO_2(g)$，重新达平衡后，反应$CaO(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons CaCO_3(s)$的$K_p=\frac{1}{p(CO_2)}$，温度不变，$K_p$不变，则分压$p(CO_2)$不变。

答案：(1)$\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3$

(2)H_2　当温度高于T_1，$CaCO_3(s)$已完全分解，只发生反应Ⅱ，温度升高，反应Ⅱ的平衡逆向移动，所以CO_2的物质的量分数减小

(3)$\frac{5}{9}$　0.5　不变

19.(14分)一碘甲烷(CH_3I)属于致癌物。用化学反应原理研究一碘甲烷具有重要意义，一碘甲烷热裂解时主要发生如下反应：

反应Ⅰ：$2CH_3I(g)\rightleftharpoons C_2H_4(g)+2HI(g)$　$\Delta H_1=+80.2$ kJ·mol^{-1}

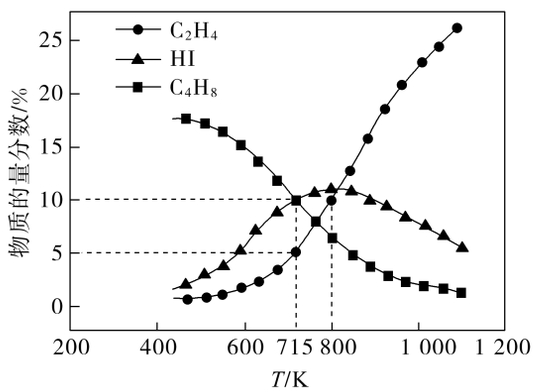
反应Ⅱ：$2C_2H_4(g)\rightleftharpoons C_4H_8(g)$(丁烯)　$\Delta H_2=-84$ kJ·mol^{-1}

反应Ⅲ：$2HI(g)\rightleftharpoons H_2(g)+I_2(g)$　$\Delta H_3>0$

回答下列问题：

(1)若反应Ⅰ正反应的活化能$E_{正}$为a kJ·mol^{-1}，则逆反应的活化能$E_{逆}$为_____kJ·mol^{-1}(用含a的代数式表示)。

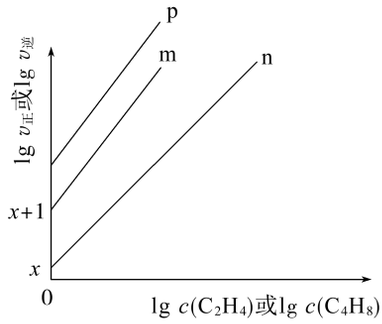
(2)在恒容密闭容器中投入1 mol $CH_3I(g)$，实验测得平衡体系中C_2H_4、HI和C_4H_8的物质的量分数与反应温度的关系如图所示：



①随着体系温度升高，HI的物质的量分数先增大后减小的原因可能是_____。

②715 K条件下，$CH_3I(g)$的平衡转化率为_____，若起始压强为200 kPa，则反应Ⅱ的标准平衡常数K^{θ}=_____[已知：分压=总压×该组分的物质的量分数，对于反应$dD(g)+eE(g)\rightleftharpoons gG(g)+hH(g)$，$K^{\theta}=\frac{\left(\frac{p_G}{p^{\theta}}\right)^g\cdot\left(\frac{p_H}{p^{\theta}}\right)^h}{\left(\frac{p_D}{p^{\theta}}\right)^d\cdot\left(\frac{p_E}{p^{\theta}}\right)^e}$，其中$p^{\theta}=100$ kPa，p_D、p_E、p_G、p_H为各组分的平衡分压]。

(3)研究反应Ⅱ对提高反应Ⅰ中$CH_3I(g)$的平衡转化率有重要意义。T ℃时，反应Ⅱ的正、逆反应速率与浓度的关系为$v_{正}=k_{正}c^2(C_2H_4)$，$v_{逆}=k_{逆}c(C_4H_8)$($k_{正}$、$k_{逆}$是速率常数)，正、逆反应速率方程分别对应图中曲线m、曲线n。



①T ℃时，向2 L的密闭容器中充入1 mol $C_2H_4(g)$和5 mol $C_4H_8(g)$，此时$v_{正}$_____(填“>”“<”

或“=”)$v_{逆}$。

②图中曲线 m 变为曲线 p,改变的条件可能是___。

解析:(1)ΔH=正反应的活化能-逆反应的活化能,反应Ⅰ正反应的活化能$E_{正}$为 a kJ·mol^{-1},则逆反应的活化能$E_{逆}$为($a-80.2$) kJ·mol^{-1}。

(2)①800 K 前,升高温度,反应Ⅰ正向进行的程度大于反应Ⅲ正向进行的程度,HI 的物质的量分数逐渐增大;超过 800 K 后,再升高温度,反应Ⅲ正向进行的程度大于反应Ⅰ正向进行的程度,HI 的物质的量分数逐渐减小。②715 K 条件下,C_2H_4 的物质的量分数为 5%,HI 和 C_4H_8 的物质的量分数为 10%,设最终平衡时,C_2H_4 的物质的量为 x mol,C_4H_8 的物质的量为 $2x$ mol,列三段式如下:

对于反应Ⅱ:

	$2C_2H_4(g)\rightleftharpoons C_4H_8(g)$	
起始/mol	$5x$	0
变化/mol	$4x$	$2x$
平衡/mol	x	$2x$

生成 $5x$ mol C_2H_4 时,反应Ⅰ中各物质的变化量:

	$2CH_3I(g)\rightleftharpoons C_2H_4(g)+2HI(g)$		
起始/mol	1	0	0
变化/mol	$10x$	$5x$	$10x$
生成 $5x$ mol C_2H_4 时/mol	$1-10x$	$5x$	$10x$

反应Ⅲ前后气体物质的量不变,故最终平衡时气体的总物质的量为($1-10x+x+2x+10x$) mol=(1+3x) mol,根据$\frac{x}{1+3x}\times100\%=5\%$,解得 $x=\frac{1}{17}$,所以 C_2H_4 的物质的量为$\frac{1}{17}$ mol,C_4H_8 的物质的量为$\frac{2}{17}$ mol,$CH_3I(g)$消耗了$\frac{10}{17}$ mol,$CH_3I(g)$的转化率为$\frac{10}{17}$ mol÷1 mol×100%≈58.8%。平衡时,气体的总物质的量为$\frac{20}{17}$ mol,C_2H_4的物质的量分数为$\frac{1}{17}$ mol÷$\frac{20}{17}$ mol=$\frac{1}{20}$,C_4H_8 的物质的量分数为$\frac{2}{17}$ mol÷$\frac{20}{17}$ mol=$\frac{1}{10}$,此时容器内的总压强为$\left(200\times\frac{20}{17}\right)$ kPa,则 C_2H_4 的分压为$\left(\frac{1}{20}\times200\times\frac{20}{17}\right)$ kPa,C_4H_8 的分压为$\left(\frac{1}{10}\times200\times\frac{20}{17}\right)$ kPa,代入标准平衡常数表达式可得 $K^{\theta}=\frac{\frac{2}{17}\times\frac{200}{100}}{\left(\frac{1}{17}\times\frac{200}{100}\right)^2}=17$。

(3)①曲线 m 代表正反应速率与浓度的关系,曲线 n 代表逆反应速率与浓度的关系,根据图像分析,lg $c(C_2H_4)=0$ 时,lg $v_{正}=x+1$,根据 $v_{正}=k_{正}c^2(C_2H_4)$ 得 $k_{正}=10^{x+1}$,同理得 $k_{逆}=10^{x}$,则此时反应Ⅱ的平衡常数 $K=\frac{k_{正}}{k_{逆}}=10$,$Q=\frac{\frac{5}{2}}{\left(\frac{1}{2}\right)^2}=10=K$,说明该反应处于平衡状态,$v_{正}=v_{逆}$。

答案:(1)$a-80.2$

(2)①800 K 前,升高温度,反应Ⅰ正向进行的程度大于反应Ⅲ正向进行的程度,HI 的物质的量分数逐渐增大;超过 800 K 后,再升高温度,反应Ⅲ正向进行的程度大于反应Ⅰ正向进行的程度,HI 的物质的量分数逐渐减小　②58.8%　17

(3)①=　②使用更高效的催化剂或升高温度等

第三章 水溶液中的离子反应与平衡

单元概览

学习导航

无论是在自然界里，还是在工农业生产和科学研究中，许多重要的化学反应都需要在水溶液中进行。水溶液广泛存在于生命体及其赖以生存的环境中。例如：污水处理厂中酸、碱和盐等电解质在水溶液中发生离子反应，泡沫灭火器中盐类的水解平衡和钟乳石中难溶电解质的沉淀溶解平衡等，都与生命活动、日常生活、工农业生产和环境保护等息息相关。

“水溶液中的离子反应与平衡”与化学平衡密切相关，主要是应用化学平衡理论，探讨水溶液中离子间的相互作用，是化学平衡知识的延伸、拓展。

在本章的学习中，我们将会收获以下知识：

1.在同一温度下，不同弱电解质的电离程度是有区别的，通过电离平衡常数的大小可以判断弱电解质的相对强弱。

2.溶液中的水并不是全部以分子形式存在，可以用 K_w 表示水的离子积常数，用 pH 表示溶液的酸碱度。

3.酸碱中和滴定是依据中和反应，用已知浓度的酸（或碱）来测定未知浓度的碱（或酸）的方法。

4.不同的盐溶液呈现不同的酸碱性，这与盐的类型有密切的关系。

5.难溶物在水中并不是完全不能溶解，在水中存在难溶电解质的沉淀溶解平衡。

本章将通过对电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡的过程分析，帮助我们形成粒子观、变化观、平衡观等学科观念，从而引导我们从溶液中存在的粒子、粒子间发生的反应、粒子间建立的平衡等视角认识水溶液中的反应。

学习目标

1.能从电离、离子反应、化学平衡的角度认识电解质水溶液的组成、性质和反应。

2.认识弱电解质在水溶液中存在的电离平衡，了解电离平衡常数的含义。

3.认识水的电离，了解水的离子积常数，认识溶液的酸碱性及 pH，掌握检测溶液 pH 的方法。

4.了解盐类水解的原理和影响盐类水解的主要因素。

5.知道难溶电解质在水溶液中存在沉淀溶解平衡，了解沉淀的生成、溶解与转化。

6.了解水溶液中的离子反应与平衡在物质检测、化学反应规律研究、物质转化中的应用。了解溶液 pH 的调控在工农业生产和科学研究中的应用。

核心概念

电解质在水溶液中的反应涉及电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡，这三大平衡都与化学平衡密切相关。对这三大平衡的过程分析，体现了化学平衡理论的指导作用。酸碱中和滴定及相应的实验活动可以培养我们的实验操作技能。

学法指导

1.本章内容共分为三个部分。第一部分为电离平衡、水的电离和溶液的 pH，从弱电解质电离平衡的建立，到对水这种弱电解质的电离情况进行分析，最终得出酸、碱溶液分别呈酸性、碱性的原因；第二部分为盐类的水解，重点学习盐类水解的知识，涉及水与盐之间的作用，应用化学平衡理论建立盐类水解平衡，得出盐溶液呈酸性、碱性或中性的原因；第三部分为沉淀溶解平衡，需要复习初中所学溶解度的知识，在化学平衡理论的指导下，以前两部分内容为基础，探讨难溶电解质在水中的沉淀溶解平衡。

2.要学习化学知识结构化的方法。将化学知识结构化，既可以锻炼思维能力，又可以帮助我们建立知识的框架和结构，有助于我们更好地理解和掌握知识，避免信息混乱和碎片化。

3.将理论知识与实际应用相结合。本章涉及的化学理论的应用内容较丰富，可以将盐酸与醋酸在生活中的用途差异和强、弱电解质的概念相联系，将溶液的酸碱性等知识与测量和调控溶液 pH 的实际意义、人体血液的酸碱平衡相联系，将盐类的水解与利用盐类水解的原理净水、制备无机化合物相联系，将沉淀溶解平衡与化学沉淀法处理废水的工艺流程、除去锅炉中水垢的方法、用氟化物预防龋齿的化学原理相联系。这些既体现了化学理论的应用价值，又有助于激发我们学习化学的兴趣。

4.水溶液中的离子反应与平衡本身比较抽象，所研究的几乎都是看不见、摸不到的微观分子、离子间的反应与平衡情况。教材中有很多示意图，例如 HCl、CH_3COOH 在水中电离的示意图，镁与盐酸、醋酸反应时气体压强随时间变化的示意图，水分子电离过程示意图，强酸与强碱滴定过程中的 pH 变化示意图等。我们要重视这些示意图，这些示意图更加直观，有助于我们从微观层面理解水溶液中的离子反应，将这些示意图与宏观现象相结合有助于我们理解平衡的建立及移动过程，从而降低学习的难度，减少理论学习的枯燥感。

单元任务

草酸

草酸又名乙二酸，化学式为 $H_2C_2O_4$，草酸是一种有机酸，是无色的柱状晶体，易溶于水而难溶于乙醚等有机溶剂。草酸是生物体的一种代谢产物，广泛分布于植物、动物和真菌体中，并在不同的生命体中发挥不同的功能。

草酸在 100 ℃时开始升华，125 ℃时迅速升华，157 ℃时大量升华并开始分解。草酸可与碱反应，可以发生酯化反应、酰卤化反应、酰胺化反应，也可以发生还原反应，受热发生脱羧反应。无水草酸有吸湿性。草酸能与许多金属形成溶于水的络合物。

请思考以下问题并与同学交流讨论。

1.草酸溶液中存在的电离平衡有哪些？如何表示草酸的电离平衡常数和水的离子积常数？草酸的电离平衡常数和水的离子积常数与哪些因素有关？

2.草酸溶液的酸碱性与 pH 之间有何关系？草酸钠溶液显酸性还是碱性？如何判断盐溶液的酸碱性？

3.如何分析用 NaOH 标准溶液滴定未知浓度草酸溶液的酸碱滴定曲线？如何根据草酸溶液中粒子的物质的量分数随溶液 pH 的变化图分析粒子分布分数曲线？

4.钪(Sc)是一种重要的稀土金属，常用来制特种玻璃、轻质耐高温合金。用 $H_2C_2O_4$ 可将 Sc^{3+} 转化为草酸钪沉淀。如何书写草酸钪的 K_{sp} 表达式？K_{sp} 有哪些应用？

★★★

探·究·构·建

第一节　电离平衡

第1课时　弱电解质的电离平衡

学习任务目标

1.能从电离、化学平衡的角度认识电解质水溶液的组成、性质和反应。
2.能用化学用语正确表示水溶液中电解质的电离平衡，能通过实验证明水溶液中存在的离子平衡。
3.能举例说明电离平衡在生产、生活中的应用。

○ 问题式预习 ○

一、强电解质和弱电解质的比较

项目	强电解质	弱电解质
概念	在水溶液中能全部电离的电解质	在水溶液中只能部分电离的电解质
在溶液中的存在形式	只有阴、阳离子	既有阴、阳离子，又有电解质分子
实例	①大部分盐(包括难溶性盐)； ②强酸，如 HCl、H_2SO_4 等； ③强碱，如 KOH、$Ba(OH)_2$ 等	①弱酸，如 CH_3COOH、HClO 等； ②弱碱，如 $NH_3\cdot H_2O$ 等； ③水

◇判一判

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)盐酸能导电，所以盐酸是电解质。　(×)

(2)$BaSO_4$ 难溶于水，其水溶液导电性很差，所以 $BaSO_4$ 是弱电解质。　(×)

(3)NH_3 溶于水能导电，所以 NH_3 是电解质。　(×)

(4)1 L 0.1 mol·L^{-1}的氨水中有 $0.1N_A$个 NH_4^+。　(×)

(5)强电解质溶液的导电能力一定比弱电解质溶液的导电能力强。　(×)

二、弱电解质的电离平衡

1.电解质电离的表示方法——电离方程式

(1)强电解质：完全电离，其电离方程式用“$=\!=\!=$”表示。

Na_2SO_4：$Na_2SO_4=\!=\!=2Na^+ + SO_4^{2-}$。

(2)弱电解质：部分电离，其电离方程式用“$\rightleftharpoons$”表示。

①一元弱酸、一元弱碱一步电离。

CH_3COOH：$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

$NH_3\cdot H_2O$：$NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

②多元弱酸分步电离(其中以第一步电离为主)，必须分步写出，不可合并。

H_2CO_3：$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$(主)，$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$(次)

③多元弱碱分步电离(较复杂)，在中学阶段要求一步写出。

$Fe(OH)_3$：$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$

(3)酸式盐

①强酸的酸式盐，如 $NaHSO_4$ 在水溶液中的电离方程式为 $NaHSO_4=\!=\!=Na^+ + H^+ + SO_4^{2-}$；

在熔融状态下的电离方程式为 $NaHSO_4=\!=\!=Na^+ + HSO_4^-$。

②弱酸的酸式盐，如 $NaHCO_3$ 在水溶液中的电离方程式为 $NaHCO_3=\!=\!=Na^+ + HCO_3^-$，$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$。

2.电离平衡的概念

一定条件(如温度、浓度)下，弱电解质分子电离成离子的速率和离子结合成弱电解质分子的速率相等时，达到电离平衡状态。

3.外界因素对电离平衡的影响

影响因素	影响结果
浓度	同一弱电解质溶液，浓度越小，电离程度越大，越稀越电离
温度	升高温度，电离平衡向电离的方向移动，电离程度增大
	原因：弱电解质的电离是吸热过程

○ 任务型课堂 ○

任务1 学会比较强电解质和弱电解质

探究活动

蚊虫、蚂蚁等昆虫叮咬人时常向人体血液内注入一种人们称之为蚁酸(主要成分为 HCOOH)的有机酸。其性质与乙酸类似。

活动 1　同体积、同浓度的 HCl 溶液与 HCOOH 溶液分别与 NaOH 溶液反应,HCl 溶液消耗的氢氧化钠多,这种说法是否正确?

提示:不正确。消耗氢氧化钠的量与酸的物质的量有关,与酸的强弱无关,二者消耗的氢氧化钠一样多。

活动 2　HCOOH 溶液的导电能力一定弱于 HCl 溶液,这种说法是否正确?

提示:不正确。溶液的导电能力与溶液中自由移动离子的浓度有关,与酸的强弱无必然联系。

【任务总结】

判断某酸是(HX)弱电解质的常用方法

(1)在相同浓度、相同温度下,与强电解质(如 HCl 等)做导电性对比实验,导电能力弱的是弱电解质。

(2)相同温度、相同浓度下,比较反应速率的快慢。例如,将锌粒投入等浓度的盐酸和醋酸中,反应速率快的是盐酸,反应速率慢的是醋酸。

(3)测定已知物质的量浓度的 HX 溶液的 pH。例如,25 ℃时,0.01 mol·L^{-1} HX 溶液的 pH=2,则 HX 是强电解质;若该溶液的 pH>2,则 HX 是弱电解质。

评价活动

1.稀溶液中,单位体积内溶质的分子或离子数目越多,该溶液的沸点越高。下列浓度均为 0.01 mol·L^{-1} 的溶液的沸点由高到低依次是　(　　)

①蔗糖溶液　②K_2SO_4 溶液　③NaCl 溶液　④醋酸溶液

A.②③④①　　B.②④③①

C.③④②①　　D.②③①④

A　**解析**:蔗糖不是电解质,0.01 mol·L^{-1} 的蔗糖溶液中蔗糖浓度为 0.01 mol·L^{-1};0.01 mol·L^{-1} 的 K_2SO_4 溶液中,$c(K^+)=0.02$ mol·L^{-1},$c(SO_4^{2-})=0.01$ mol·L^{-1};0.01 mol·L^{-1} 的 NaCl 溶液中,$c(Na^+)=0.01$ mol·L^{-1},$c(Cl^-)=0.01$ mol·L^{-1};醋酸为弱电解质,在溶液中部分电离,则 0.01 mol·L^{-1} 的醋酸溶液中,CH_3COOH 分子、CH_3COO^-、H^+ 浓度总和小于 0.02 mol·L^{-1};稀溶液中,单位体积内溶质的分子或离子数目越多,该溶液的沸点越高,则沸点由高到低为②③④①,A 正确。

2.下列事实不能说明 $NH_3\cdot H_2O$ 是弱电解质的是　(　　)

A.10 mL 1 mol·L^{-1} 盐酸恰好与 10 mL 1 mol·L^{-1} 氨水完全反应

B.同温下,相同物质的量浓度的氨水导电性比 NaOH 溶液的弱

C.氨水中加入少量的醋酸铵固体,溶液的 pH 减小

D.常温下,0.1 mol·L^{-1} NaOH 溶液的 pH 比 0.1 mol·L^{-1} 氨水的 pH 大

A　**解析**:10 mL 1 mol·L^{-1} 盐酸恰好与 10 mL 1 mol·L^{-1} 氨水完全反应,说明一水合氨为一元碱,不能说明一水合氨部分电离,所以不能证明一水合氨为弱电解质,A 符合题意;相同条件下,相同物质的量浓度的氨水和 NaOH 溶液,氨水的导电能力弱,溶液中 $c(OH^-)$:$NH_3\cdot H_2O$<NaOH,NaOH 是强电解质而完全电离,则 $NH_3\cdot H_2O$ 部分电离,为弱电解质,B 不符合题意;溶液的 pH 减小,说明加入少量的醋酸铵固体后,一水合氨的电离平衡逆向移动,故能说明一水合氨存在电离平衡,为弱电解质,C 不符合题意;常温下,0.1 mol·L^{-1} NaOH 溶液的 pH 比 0.1 mol·L^{-1} 氨水的 pH 大,说明 NaOH 为强电解质,完全电离,则一水合氨部分电离,为弱电解质,D 不符合题意。

任务2 弱电解质的电离平衡影响因素

探究活动

柠檬酸为食用酸,很多水果和蔬菜中都含有柠檬酸。某些食品中加入柠檬酸后口感变好,可促进食欲。柠檬水(含柠檬酸)是生活中常见的保健饮料。

活动 1　人们发现柠檬水温度升高,酸味就会更浓郁。这是为什么呢?

提示:柠檬酸为弱酸,升温后,柠檬酸的电离程度随温度升高而加大,$c(H^+)$增大,酸味感觉更浓。

活动 2　将柠檬水加水稀释,柠檬水中 $c(H^+)$ 和 $n(H^+)$ 各有什么变化?

提示:加水稀释,柠檬水中 $c(H^+)$ 减小,$n(H^+)$ 增大。

活动 3　柠檬酸中加入 $NaHCO_3$ 粉末,柠檬酸的电离程度有何变化?溶液的导电能力有何变化?

提示:HCO_3^- 与柠檬酸电离出的 H^+ 反应,$c(H^+)$ 减小,电离被促进,电离程度增大,生成柠檬酸钠,导电能力增强。

【任务总结】

电离平衡移动方向与结果中的“不一定”

(1)电离平衡正向移动,弱电解质的电离程度不一定增大。例如,增大弱电解质的浓度,电离平衡正向移动,其电离程度减小。

(2)电离平衡正向移动,电离产生离子的浓度不一定增大。例如,醋酸溶液中加入NaOH固体,OH^-与H^+反应生成H_2O,电离平衡正向移动,电离产生H^+的浓度反而减小。

(3)电离平衡正向移动,溶液导电能力不一定增强。例如,加水稀释,电离平衡正向移动,由于离子浓度减小,故溶液导电能力减弱。

评价活动

1.化合物HIn在水溶液中存在以下电离平衡:

$$HIn(aq)\rightleftharpoons H^+(aq)+In^-(aq)$$

(红色)　　(黄色)

故HIn可用作酸碱指示剂。现有浓度为0.02 mol·L^{-1}的下列各溶液:①盐酸、②石灰水、③NaCl溶液、④$NaHSO_4$溶液、⑤$NaHCO_3$溶液、⑥氨水,其中能使指示剂HIn显红色的是　(　)

A.①④⑤　　B.②⑤⑥

C.①④　　D.②③⑥

C　**解析**:若使指示剂HIn显红色,须增大$c(H^+)$;①~⑥中只有①、④能增大溶液中的$c(H^+)$。

2.25 ℃,0.1 mol·L^{-1}醋酸溶液中存在平衡$CH_3COOH\rightleftharpoons CH_3COO^-+H^+$。下列说法错误的是　(　)

A.溶液中加少量冰醋酸,$c(CH_3COO^-)$增大

B.升高温度,平衡正向移动,醋酸的电离常数K_a增大

C.溶液加水稀释,$\frac{c(CH_3COOH)}{c(CH_3COO^-)}$减小

D.溶液中加入等体积的0.1 mol·L^{-1}盐酸,平衡逆向移动,$c(H^+)$减小

D　**解析**:加入冰醋酸会增大CH_3COO^-的浓度,A正确;电离是吸热过程,升温使平衡正向移动,电离常数K_a随温度升高而增大,B正确;由醋酸电离常数可知溶液中$\frac{c(CH_3COOH)}{c(CH_3COO^-)}=\frac{c(H^+)}{K_a}$,溶液加水稀释,$c(H^+)$减小,醋酸电离常数不变,则$\frac{c(H^+)}{K_a}$减小,$\frac{c(CH_3COOH)}{c(CH_3COO^-)}$减小,C正确;加入等浓度盐酸会显著增加$H^+$浓度,平衡逆向移动,D错误。

课后素养评价(十三)　弱电解质的电离平衡

建议用时:15分钟

基础巩固

1.醋酸的下列性质中可以证明它是弱电解质的是　(　)

A.1 mol·L^{-1}的醋酸溶液中存在醋酸分子

B.醋酸可以与水以任意比互溶

C.10 mL 1 mol·L^{-1}的醋酸溶液恰好与10 mL 1 mol·L^{-1} NaOH溶液完全反应

D.相同温度下,相同浓度的醋酸和盐酸与相同浓度的氢氧化钠溶液反应时,醋酸消耗的氢氧化钠溶液的体积少

A　**解析**:弱电解质的核心特征是部分电离,溶液中存在未电离的醋酸分子,说明醋酸未完全电离,则醋酸为弱电解质,A正确;溶解性与电解质强弱无关,B错误;等物质的量的醋酸与NaOH完全反应,只能说明醋酸是一元酸,不能说明醋酸是弱电解质,C错误;相同浓度和体积的一元酸与同浓度的NaOH溶液反应,所需NaOH溶液的体积相同,但题干中未告知酸溶液的用量,则不能比较消耗NaOH溶液的体积,D错误。

2.百里酚蓝(用HIn表示)指示剂是一种有机弱酸,其电离平衡为HIn(黄色)$\rightleftharpoons H^+$+In^-(蓝色)。已知其变色范围为8.0~9.6。下列判断错误的是　(　)

A.常温下,将少量百里酚蓝溶液滴入纯水中呈黄色

B.向含有该指示剂的溶液中通入少量NH_3,溶液由黄色变为蓝色

C.百里酚蓝指示剂属于弱电解质

D.向含有该指示剂的溶液中滴加少量NaOH溶液,其电离平衡右移

B　**解析**:常温下,纯水的pH=7,而百里酚蓝的变色范围为8.0~9.6,因7<8.0,此时百里酚蓝在溶液中主要以HIn(黄色)形式存在,所以将少量百里酚蓝溶液滴入纯水中呈黄色,A正确。向含有该指示

剂的溶液中通入少量 NH_3，会使溶液 pH 升高，但若溶液 pH 仍然小于 8.0，百里酚蓝在溶液中仍以 HIn（黄色）为主，溶液不会由黄色变为蓝色；若原溶液 pH＜8.0，通入少量 NH_3 后，pH 为 8.0～9.6，根据其变色范围可知，溶液由黄色变为蓝色，B 错误。百里酚蓝指示剂是一种有机弱酸，只能发生部分电离，属于弱电解质，C 正确。滴加少量 NaOH 溶液，OH^- 与 H^+ 反应降低了 H^+ 的浓度，导致其电离平衡右移，D 正确。

拓展提高

3. 已知人体体液中存在如下平衡：$CO_2+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$，以此维持体液 pH 的相对稳定。下列说法错误的是（　　）

A. 静脉滴注大量生理盐水时，平衡向左移动

B. 如果 CO_2 进入血液，平衡向右移动

C. 当强酸性物质进入体液后，平衡向左移动

D. 当强碱性物质进入体液后，平衡向右移动

A　**解析**：生理盐水为 NaCl 溶液，滴注大量生理盐水，血液被稀释，平衡向右移动，A 项错误；如果 CO_2 进入血液，CO_2 浓度增大，平衡向右移动，B 项正确；当强酸性物质进入体液后，氢离子浓度增大，平衡向左移动，C 项正确；当强碱性物质进入体液后，消耗氢离子，导致氢离子浓度减小，平衡向右移动，D 项正确。

4. H_2S 水溶液中存在电离平衡 $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ 和 $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$。下列关于 H_2S 溶液的说法正确的是（　　）

A. 加水，平衡向右移动，溶液中 $c(H^+)$ 增大

B. 通入过量 SO_2 气体，平衡向左移动，溶液显中性

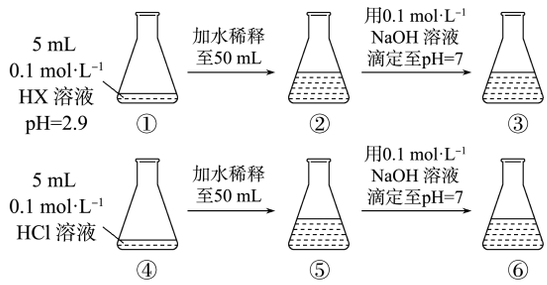
C. 滴加新制氯水，平衡向左移动，酸性增强

D. 加入少量 $CuSO_4$ 固体（忽略体积变化），溶液中所有离子浓度都减小

C　**解析**：加水促进 H_2S 的电离，但由于溶液体积增大，$c(H^+)$ 减小，A 错误；通入过量 SO_2 气体，发生反应：$2H_2S+SO_2 \xlongequal{} 3S\downarrow +2H_2O$，溶液酸性减弱，当 SO_2 过量时，溶液显酸性，B 错误；滴加新制氯水，发生反应 $Cl_2+H_2S \xlongequal{} 2HCl+S\downarrow$，平衡向左移动，生成了强酸，溶液酸性增强，C 正确；加入少量 $CuSO_4$ 固体，发生反应：$H_2S+Cu^{2+} \xlongequal{} CuS\downarrow +2H^+$，$c(H^+)$ 增大，D 错误。

创新应用

5. 对等体积等浓度的 HX 溶液和 HCl 溶液进行如下实验操作。



注：实验过程中温度基本不变

下列说法不正确的是（　　）

A. HX 的电离方程式：$HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$

B. $\frac{c(X^-)}{c(HX)}$：①＞②

C. 用 NaOH 溶液滴定至 pH＝7，消耗的 NaOH 溶液体积：②＜⑤

D. 将 5 mL 溶液加水稀释至 50 mL，pH 的增加量：HX 溶液＜HCl 溶液

B　**解析**：0.1 mol·L^{-1} HX 溶液 pH＝2.9，说明 HX 为弱酸，部分电离，电离方程式为 $HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$，A 正确；HX 溶液中存在电离平衡 $HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$，加水稀释平衡正向移动，加水导致溶液体积增大程度大于正向移动电离出 H^+ 增加的程度，$c(H^+)$ 减小，温度不变，该酸的电离常数 K_a 不变，$\frac{c(X^-)}{c(HX)}=\frac{K_a}{c(H^+)}$ 增大，即 $\frac{c(X^-)}{c(HX)}$：①＜②，B 错误；①中 5 mL 0.1 mol·L^{-1} HX 溶液加水稀释至 50 mL 得到②中 50 mL 0.01 mol·L^{-1} HX 溶液，用 NaOH 溶液滴定至 pH＝7，消耗 0.1 mol·L^{-1} NaOH 溶液的体积小于 5 mL，此时得到③中含有 HX、NaX，溶液呈中性，④中 5 mL 0.1 mol·L^{-1} HCl 溶液，加水稀释至 50 mL 得到⑤中 50 mL 0.01 mol·L^{-1} HCl 溶液，用 NaOH 溶液滴定至 pH＝7，消耗 0.1 mol·L^{-1} NaOH 溶液的体积等于 5 mL，所以用 NaOH 溶液滴定至 pH＝7，消耗的 NaOH 溶液体积：②＜⑤，C 正确；HCl 为强酸，溶液稀释 10 倍，pH 增加 1，HX 为弱酸，溶液中存在电离平衡，稀释 10 倍会促进电离，pH 增加量小于 1，因此 pH 的增加量：HX 溶液＜HCl 溶液，D 正确。

第2课时　电离平衡常数

学习任务目标

知道弱电解质在水溶液中存在电离平衡，了解电离平衡常数的含义。

○ 问题式预习 ○

一、电离平衡常数

1.含义

在一定条件下，当弱电解质的电离达到平衡时，溶液中弱电解质电离所生成的各种离子浓度的乘积，与溶液中未电离分子的浓度之比是一个常数，这个常数叫电离平衡常数，简称电离常数。

2.表达式

(1)一元弱酸的电离常数(用 K_a 表示)

$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$

$K_a=\dfrac{c(CH_3COO^-)\cdot c(H^+)}{c(CH_3COOH)}$

(2)一元弱碱的电离常数(用 K_b 表示)

$NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$K_b=\dfrac{c(OH^-)\cdot c(NH_4^+)}{c(NH_3\cdot H_2O)}$

(3)多元弱酸是分步电离的，每一步电离都有电离常数。如：

$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

$K_{a1}=\dfrac{c(H^+)\cdot c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)}$

$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$

$K_{a2}=\dfrac{c(H^+)\cdot c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)}$

当 $K_{a1}\gg K_{a2}$ 时，多元弱酸的酸性强弱主要由第一步电离决定。

◇判一判

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)酸的电离平衡常数越大，表示电解质溶液的酸性越强。　(×)

(2)改变条件，电离平衡正向移动，电离平衡常数一定增大。　(×)

(3)同一弱电解质，浓度越大的电离平衡常数越大。　(×)

(4)电离常数只与温度有关，与浓度无关。　(√)

3.意义

表示弱电解质的电离程度。一定温度下，电离常数越大，弱电解质的电离程度越大，酸性或碱性越强。

4.影响因素

(1)内因：由电解质本身性质决定。

(2)外因(温度)：温度越高，电离常数越大。

二、电离度(α)

$\alpha=\dfrac{\text{已电离的弱电解质浓度}}{\text{弱电解质的起始浓度}}\times 100\%$ 或 $\alpha=\dfrac{\text{已电离的弱电解质分子数}}{\text{弱电解质的起始分子数}}\times 100\%$

1.意义：表示弱电解质的电离程度，同一弱电解质的电离度越大，电离程度越大。

2.电离度的影响因素

内因(决定因素)		弱电解质本身的性质
外因	温度	随温度升高而增大
	浓度	同一弱电解质起始浓度越大，电离度越小

○ 任务型课堂 ○

任务1 掌握电离平衡常数的计算

探究活动

生活中我们会遇到很多与酸、碱有关的物质，食醋中含有醋酸，药品中含有乙酰水杨酸等，食品加工中可能用到氨水等碱性物质。

活动1　乙酰水杨酸是一种一元弱酸(可用 HA 表示)，在一定温度下，0.1 mol·L^{-1}的乙酰水杨酸的水溶液中，乙酰水杨酸的电离常数 K_a 为 3.4×10^{-4}，该酸的电离度是多少？

提示：设初始浓度为 0.1 mol·L^{-1}的 HA 的电离度为 x，则电离平衡时 $c(H^+)$、$c(A^-)$ 的浓度为 $0.1x$ mol·L^{-1}，$c(HA)$ 为 $(0.1-0.1x)$ mol·L^{-1}，则 $K_a=\dfrac{c(H^+)\cdot c(A^-)}{c(HA)}=\dfrac{(0.1x)^2}{0.1-0.1x}=3.4\times10^{-4}$，计算得出：$x\approx0.057=5.7\%$。

活动2　已知在 25 ℃时，1 mol·L^{-1}氨水中 $NH_3\cdot H_2O$ 的电离度为 0.42%，$NH_3\cdot H_2O$ 的电离常数 K_b 是多少？

提示：已知在 25 ℃时，1 mol·L^{-1}氨水中 $NH_3\cdot$

H_2O 的电离度为 0.42%，则 $c(NH_4^+)=c(OH^-)=0.004\ 2\ mol\cdot L^{-1}$，则 $K_b=\frac{c(NH_4^+)\cdot c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{0.004\ 2\times0.004\ 2}{1-0.004\ 2}\approx1.77\times10^{-5}$。

【任务总结】

电离平衡常数的计算——三段式法

例：25 ℃，$a\ mol\cdot L^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液

	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$		
起始浓度/($mol\cdot L^{-1}$)	a	0	0
变化浓度/($mol\cdot L^{-1}$)	x	x	x
平衡浓度/($mol\cdot L^{-1}$)	$a-x$	x	x

则 $K_a=\frac{c(CH_3COO^-)\cdot c(H^+)}{c(CH_3COOH)}=\frac{x^2}{a-x}\approx\frac{x^2}{a}$。

评价活动

1. 二元弱酸 H_2X 的电离是吸热过程。常温下，H_2X 电离常数 $K_{a1}=2.5\times10^{-4}$、$K_{a2}=2\times10^{-8}$。下列说法中错误的是（　　）

A. 升高温度后，K_{a1}、K_{a2} 均增大

B. KHX 溶液中，$c(H^+)$ 大于 $c(OH^-)$

C. 该温度下 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ 的 H_2X 溶液中 $c(H^+)\approx5\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$

D. 向 H_2X 溶液中加水稀释过程中 $\frac{c(H^+)}{c(H_2X)}$ 减小

D　**解析**：电离是吸热过程，温度升高，促进电离，K_{a1}、K_{a2} 均增大，故 A 正确；KHX 溶液中 HX^- 既电离也水解，其水解常数 $K_h=\frac{K_w}{K_{a1}}=\frac{1.0\times10^{-14}}{2.5\times10^{-4}}=4.0\times10^{-11}$，$K_{a2}=2\times10^{-8}$，$K_h<K_{a2}$，$HX^-$ 的电离程度大于水解程度，则溶液显酸性，$c(H^+)$ 大于 $c(OH^-)$，故 B 正确；H_2X 电离以第一步电离为主，且电离是微弱的，则 $c(H_2X)\approx0.1\ mol\cdot L^{-1}$，$c(H^+)\approx c(HX^-)$，$K_{a1}=\frac{c(H^+)\cdot c(HX^-)}{c(H_2X)}\approx\frac{c^2(H^+)}{0.1\ mol\cdot L^{-1}}=2.5\times10^{-4}$，$c(H^+)=5\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$，故 C 正确；$\frac{c(H^+)}{c(H_2X)}=\frac{K_{a1}}{c(HX^-)}$，加水稀释时 K_{a1} 不变，$c(HX^-)$ 减小，则 $\frac{c(H^+)}{c(H_2X)}$ 增大，故 D 错误。

2. 已知 25 ℃时，测得浓度为 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ 的碱 BOH 的溶液中，$c(OH^-)=1\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$。

(1) 写出 BOH 的电离方程式：_____。

(2) BOH 的电离平衡常数 $K_b=$_____。

(3) 温度为 T ℃时，BOH 的电离平衡常数为 1×10^{-7}，结合(2)的计算可知 T_____25。若该碱的起始浓度也为 0.1 $mol\cdot L^{-1}$，则溶液中 $c(B^+)=$_____ $mol\cdot L^{-1}$。

解析：(1) 因 $c_{初始}(BOH)=0.1\ mol\cdot L^{-1}$，$c_{电离}(BOH)=c(B^+)\approx c(OH^-)=1\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$，则 BOH 不完全电离，故电离方程式为 $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$。(2) 电离平衡时，$c_{平衡}(BOH)=0.1\ mol\cdot L^{-1}-1\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\approx0.1\ mol\cdot L^{-1}$，则电离常数 $K_b=\frac{c(B^+)\cdot c(OH^-)}{c(BOH)}\approx\frac{1\times10^{-3}\times1\times10^{-3}}{0.1}=1\times10^{-5}$。(3) 电离过程是吸热的，温度越高电离常数越大，T ℃时 BOH 的电离平衡常数为 $1\times10^{-7}<1\times10^{-5}$，则 $T<25$ ℃。电离常数 $K_b=\frac{c(B^+)\cdot c(OH^-)}{c(BOH)}\approx\frac{c^2(B^+)}{0.1}=1\times10^{-7}$，则 $c(B^+)=1\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$。

答案：(1) $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$　(2) 1×10^{-5}　(3) <　1×10^{-4}

任务2 电离平衡常数的应用

探究活动

25 ℃时，几种弱酸的电离平衡常数如下：

CH_3COOH	$K_a=1.75\times10^{-5}$
H_2CO_3	$K_{a1}=4.5\times10^{-7}$ $K_{a2}=4.7\times10^{-11}$
HClO	$K_a=4.0\times10^{-8}$

活动 1　根据以上数据，分析 CH_3COOH、H_2CO_3、HCO_3^-、HClO 的酸性由强到弱的顺序。

提示：$CH_3COOH>H_2CO_3>HClO>HCO_3^-$。

活动 2　根据以上数据，分析 CH_3COO^-、HCO_3^-、CO_3^{2-}、ClO^- 结合 H^+ 的能力由强到弱的顺序。

提示：$CO_3^{2-}>ClO^->HCO_3^->CH_3COO^-$。

活动 3　常温下，将 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液加水稀释，$\frac{c(CH_3COO^-)}{c(H^+)}$ 的比值如何变化？

提示：变小。假设无限稀释，$c(CH_3COO^-)$ 趋近于 0，极稀溶液要考虑水的电离，$c(H^+)$ 趋近于 $10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$，因此比值减小。

【任务总结】

电离平衡常数的应用

(1) 判断弱酸(或弱碱)的相对强弱：相同条件下，电离平衡常数越大，酸性(或碱性)越强。

(2) 判断盐与酸(或碱)的反应能否发生：相同条件下相对强的酸(或碱)可以制相对弱的酸(或碱)。

(3)根据浓度商Q与电离平衡常数K的相对大小判断电离平衡的移动方向。

(4)判断溶液中粒子浓度比值的变化情况。如0.1 mol·L^{-1} CH_3COOH溶液加水稀释,$\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}=\frac{c(CH_3COO^-)\cdot c(H^+)}{c(CH_3COOH)\cdot c(H^+)}=\frac{K_a}{c(H^+)}$,加水稀释时,$c(H^+)$减小,$K_a$不变,则$\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}$增大。

评价活动

1.25 ℃时,已知弱酸的电离常数:$K_a(CH_3COOH)=1.75\times10^{-5}$;$K_{a1}(H_2CO_3)=4.5\times10^{-7}$;$K_{a2}(H_2CO_3)=4.7\times10^{-11}$;$K_a(HClO)=4.0\times10^{-8}$。下列说法正确的是 (　　)

A.25 ℃时,0.1 mol·L^{-1}的醋酸溶液中醋酸的K_a比0.01 mol·L^{-1}的醋酸溶液中醋酸的K_a小

B.25 ℃时,向CH_3COOH溶液中加入少量$NaHCO_3$固体,CH_3COOH的电离程度增大

C.新制氯水与$NaHCO_3$溶液不发生反应

D.向CH_3COOH溶液中加入少量CH_3COONa晶体,电离平衡正向移动

B　**解析**:醋酸的K_a与其浓度大小无关,只与温度有关,因此25 ℃时,0.1 mol·L^{-1}的醋酸溶液中醋酸的K_a与0.01 mol·L^{-1}的醋酸溶液中醋酸的K_a相等,A错误;由于$K_a(CH_3COOH)>K_{a1}(H_2CO_3)$,向$CH_3COOH$溶液中加入少量碳酸氢钠固体,二者发生反应:$CH_3COOH+NaHCO_3=\!=\!=CH_3COONa+CO_2\uparrow+H_2O$,使$CH_3COOH$的电离平衡向右移动,其电离程度增大,B正确;新制氯水中含有HCl和HClO,HCl是强酸,其酸性强于H_2CO_3,因此新制氯水可与$NaHCO_3$溶液反应,C错误;向CH_3COOH溶液中加入少量CH_3COONa晶体,$c(CH_3COO^-)$增大,电离平衡逆向移动,D错误。

2.HA、H_2B、H_3C分别表示一元、二元、三元弱酸,它们之间有如下反应:

①$HA+HC^{2-}$(少量)$=\!=\!=A^-+H_2C^-$

②H_2B(少量)$+2A^-=\!=\!=B^{2-}+2HA$

③H_2B(少量)$+H_2C^-=\!=\!=HB^-+H_3C$

(1)25 ℃时,c mol·L^{-1}的HA溶液的pH$=a$,则电离常数$K=$_____,电离度$\alpha=$_____(精确计算,列出计算式即可)。

(2)在相同温度和浓度条件下,HA、H_2B、H_3C三种酸的电离常数K_1、K_2、K_3(H_2B、H_3C指一级电离常数)的大小关系是_____。

(3)写出HA(过量)与C^{3-}反应的离子方程式:_____。

解析:(1)25 ℃时,c mol·L^{-1}的HA溶液的pH$=a$,$c(H^+)=10^{-a}$ mol·L^{-1},HA电离方程式为$HA\rightleftharpoons H^++A^-$,则电离常数$K=\frac{c(H^+)\cdot c(A^-)}{c(HA)}=\frac{10^{-a}\times10^{-a}}{c-10^{-a}}$,电离度$\alpha=\frac{c(H^+)}{c(HA)}=\frac{10^{-a}}{c}$。(2)在相同温度和浓度条件下,酸的酸性越强,其一级电离常数越大,根据已知反应可知HA、H_2B、H_3C三种酸的酸性强弱顺序为$H_2B>H_3C>HA$,故$K_2>K_3>K_1$。(3)根据已知反应可得酸性强弱顺序为$H_2B>H_3C>HB^->HA>H_2C^->HC^{2-}$,过量HA与$C^{3-}$反应生成$H_2C^-$与$2A^-$,反应的离子方程式为$2HA$(过量)$+C^{3-}=\!=\!=H_2C^-+2A^-$。

答案:(1)$\frac{10^{-2a}}{c-10^{-a}}$　$\frac{10^{-a}}{c}$　(2)$K_2>K_3>K_1$

(3)$2HA+C^{3-}=\!=\!=2A^-+H_2C^-$

课后素养评价(十四)　电离平衡常数

建议用时:15分钟

基础巩固

1.已知25 ℃时,$K_a=\frac{c(CH_3COO^-)\cdot c(H^+)}{c(CH_3COOH)}=1.75\times10^{-5}$,其中$K_a$是该温度下$CH_3COOH$的电离平衡常数。下列说法正确的是 (　　)

A.向该溶液中加入一定量的硫酸,K_a增大

B.升高温度,K_a增大

C.向CH_3COOH溶液中加入少量水,K_a增大

D.向CH_3COOH溶液中加入少量氢氧化钠溶液,K_a增大

B　**解析**:电离平衡常数只受温度的影响,醋酸的电离是吸热过程,温度升高,K_a增大,温度降低,K_a减小。

2.下表是常温下某些一元弱酸的电离常数:

弱酸	HCN	HF	CH_3COOH	HNO_2
电离常数	$K_a=6.2\times10^{-10}$	$K_a=6.3\times10^{-4}$	$K_a=1.75\times10^{-5}$	$K_a=5.6\times10^{-4}$

则 0.1 mol·L^{-1}的下列溶液中，$c(H^+)$最大的是（　　）

A.HCN　　B.HF

C.CH_3COOH　　D.HNO_2

B　**解析**：相同浓度的稀弱酸溶液中，弱酸的电离常数越大，电离程度越大，$c(H^+)$越大，则通过比较表中四种一元弱酸的电离常数可知，0.1 mol·L^{-1}的 HF 溶液中，$c(H^+)$最大。

3.已知相同条件下，HClO 的电离常数小于 H_2CO_3 的第一步电离常数，为了提高氯水中 HClO 的浓度，可加入（　　）

A.HCl

B.$CaCO_3$(s)

C.H_2O

D.NaOH(s)

B　**解析**：氯水中含有 HCl 和 HClO，为了提高氯水中 HClO 的浓度，加入的物质应该与盐酸反应而不与次氯酸反应。氯水中存在平衡 $Cl_2+H_2O \rightleftharpoons H^++Cl^-+HClO$，加入 HCl，平衡左移，$c(HClO)$减小，错误；加入 $CaCO_3$(s)，H^+与 $CaCO_3$ 反应使平衡右移，而 HClO 不与 $CaCO_3$ 反应，因而 $c(HClO)$增大，正确；加入水，溶液体积增大，虽然平衡向正反应方向移动，但次氯酸浓度降低，错误；NaOH 和 HCl、HClO 都反应，不能使 HClO 浓度增加，错误。

拓展提高

4.已知：Na_2CO_3 与氢氟酸反应可生成 CO_2。下列有关说法错误的是（　　）

A.电离方程式：$H_2CO_3 \rightleftharpoons 2H^++CO_3^{2-}$

B.酸性：$HF>H_2CO_3$

C.电离常数：$K_a(HF)>K_{a1}(H_2CO_3)$

D.H_2CO_3 的电离常数：$K_{a1} \gg K_{a2}$

A　**解析**：碳酸是弱电解质，分步电离，电离方程式为 $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^++HCO_3^-$，$HCO_3^- \rightleftharpoons H^++CO_3^{2-}$，A 项错误；根据强酸制弱酸的原理，说明氢氟酸的酸性强于碳酸，B 项正确；弱酸的电离平衡常数越大，酸性越强，C 项正确；多元弱酸的第一步电离常数远大于第二步电离常数，D 项正确。

5.已知：25 ℃时，HA 的电离常数 $K_a=1.75\times10^{-8}$，H_2B 的电离常数 $K_{a1}=4.4\times10^{-7}$，$K_{a2}=4.7\times10^{-11}$。下列说法正确的是（　　）

A.25 ℃时，向 HA 溶液中加入少量 NaOH 粉末，HA 的电离平衡正向移动，K_a增大

B.向 Na_2B 溶液中逐滴加入过量 HA 溶液，生成 NaHB 和 NaA

C.向 0.1 mol·L^{-1} HA 溶液中加入蒸馏水，$\frac{c(H^+)}{c(HA)}$会减小

D.向 H_2B 溶液中加入 NaHB 固体，$c(H^+)$与 $c(B^{2-})$均减小

B　**解析**：电离平衡常数只与温度有关，温度不变，电离平衡常数 K_a不变，A 错误；根据电离平衡常数可知酸性：$H_2B>HA>HB^-$，根据强酸与弱酸盐反应可以制取弱酸，可知向 Na_2B 溶液中逐滴加入过量 HA 溶液，可以生成 NaHB 和 NaA，B 正确；HA 在溶液中存在电离平衡：$HA \rightleftharpoons H^++A^-$，则 $K_a=\frac{c(H^+)\cdot c(A^-)}{c(HA)}$，则 $\frac{c(H^+)}{c(HA)}=\frac{K_a}{c(A^-)}$，向其中加入水，稀释使溶液中 $c(A^-)$减小，电离常数 K_a不变，所以 $\frac{c(H^+)}{c(HA)}$会增大，C 错误；H_2B 是二元弱酸，在溶液中存在电离平衡：$H_2B \rightleftharpoons H^++HB^-$，$HB^- \rightleftharpoons H^++B^{2-}$，溶液中的 H^+主要是由第一步电离产生的，向其中加入 NaHB 固体，溶液中 $c(HB^-)$增大，第一步电离平衡逆向移动，导致溶液中 $c(H^+)$减小，而 $c(HB^-)$增大使第二步电离平衡正向移动，最终溶液中 $c(B^{2-})$增大，D 错误。

创新应用

6.25 ℃时，已知弱酸的电离常数：$K_a(CH_3COOH)=1.75\times10^{-5}$；$K_{a1}(H_2CO_3)=4.5\times10^{-7}$；$K_{a2}(H_2CO_3)=4.7\times10^{-11}$；$K_a(HClO)=4.0\times10^{-8}$。下列说法正确的是（　　）

A.25 ℃时，0.1 mol·L^{-1}的醋酸溶液中醋酸的 K_a比 0.01 mol·L^{-1}的醋酸溶液中醋酸的 K_a值小

B.25 ℃时，CH_3COOH 溶液中加入少量 $NaHCO_3$ 固体，CH_3COOH 的电离程度减小

C.新制氯水与 $NaHCO_3$ 溶液不发生反应

D.CH_3COOH 溶液中加入少量 CH_3COONa 晶体，电离平衡逆向移动

D　**解析**：醋酸的 K_a值与其浓度大小无关，只与温度有关，因此 25 ℃时，0.1 mol·L^{-1}的醋酸溶液中醋酸的 K_a与 0.01 mol·L^{-1}的醋酸溶液中醋酸的 K_a相等，A 错误；由于 $K_a(CH_3COOH)>K_{a1}(H_2CO_3)$，$CH_3COOH$ 溶液中加入少量醋酸钠固体，二者发生反应：$CH_3COOH+NaHCO_3 \rightleftharpoons CH_3COONa+CO_2\uparrow+H_2O$，使 CH_3COOH 的电离平衡向右移动，其电离程度增大，B 错误；新制氯水中含有 HCl 和 HClO，由于 HCl 是强酸，其酸性强于 H_2CO_3，因此新制氯水与 $NaHCO_3$ 溶液反应，产生 CO_2 气体，C 错误；CH_3COOH 溶液中加入少量 CH_3COONa 晶体，$c(CH_3COO^-)$增大，平衡逆向移动，D 正确。

第二节　水的电离和溶液的pH

第1课时　水的电离　溶液的酸碱性与pH

学习任务目标

1.认识水的电离，了解水的离子积常数。
2.能从电离平衡的角度分析酸、碱、盐对水的电离的影响，分析溶液的酸碱性、导电性等。
3.了解溶液的酸碱性及pH，掌握测定溶液pH的方法。

○ 问题式预习 ○

一、水的电离

1.水的电离

(1)电离方程式：$H_2O+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$，也可简写为 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$。

(2)四个特点
- “难”——极难电离
- “逆”——可逆过程
- “等”——电离出的离子浓度相等
- “吸”——吸热过程

2.水的离子积常数

- 表达式：$K_w=c(H^+)\cdot c(OH^-)$
- 影响因素：只与温度有关，随着温度的升高，K_w增大；25 ℃时，$K_w=1.0\times10^{-14}$
- 适用范围：K_w适用于纯水及稀的电解质溶液
- 意义：K_w揭示了在任何水溶液中均存在H^+、OH^-，只要温度不变，K_w不变

【特别提醒】随着温度升高，水的离子积增大，但纯水中$c(H^+)=c(OH^-)$恒成立。

3.外界条件对水的电离平衡的影响

分析下列条件的改变对水的电离平衡($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$　$\Delta H>0$)的影响，并填写表格。

改变条件	平衡移动方向	溶液中$c(H^+)$的变化	溶液中$c(OH^-)$的变化	水的电离程度	K_w的变化
升高温度	右移	增大	增大	增大	增大
加入酸	左移	增大	减小	减小	不变
加入碱	左移	减小	增大	减小	不变
加入活泼金属(如Na)	右移	减小	增大	增大	不变

◇判一判

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)升高温度，水的电离程度减小。　(×)

(2)向水中加入少量氨水，水的电离平衡逆向移动，$c(OH^-)$减小。　(×)

(3)常温下，加水稀释稀醋酸，溶液中所有的离子浓度都减小。　(×)

(4)溶液中$c(H^+)$与$c(OH^-)$可能不同，但水电离出的$c_{水}(H^+)$与$c_{水}(OH^-)$一定相等。　(√)

二、溶液的酸碱性与pH

1.溶液的酸碱性

溶液的酸碱性取决于溶液中$c(H^+)$和$c(OH^-)$的相对大小。

(1)酸性溶液：$c(H^+)>c(OH^-)$，常温下，pH<7。

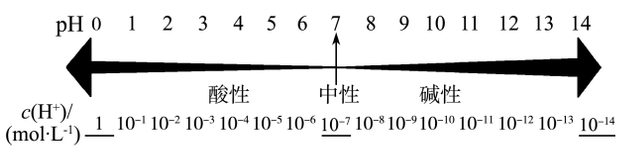
(2)中性溶液：$c(H^+)=c(OH^-)$，常温下，pH=7。

(3)碱性溶液：$c(H^+)<c(OH^-)$，常温下，pH>7。

2.pH

(1)计算公式：$pH=-\lg c(H^+)$。

(2)溶液的酸碱性与pH的关系(常温下)



3.pH的测定方法

(1)pH试纸法

①使用方法：用镊子夹取一小块试纸放在玻璃片或表面皿上，用洁净的玻璃棒蘸取待测溶液点在试纸的中央，待变色后与标准比色卡对照，即可确定溶液的pH。

②读数：用试纸测定的pH一般取整数。

(2)pH计法：精确测定溶液的pH，测量时可以从pH计上直接读出溶液的pH。

◇判一判

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)pH减小，溶液的酸性一定增强。　(×)

(2)任何温度下，都可利用溶液中$c(H^+)$和

$c(OH^-)$的相对大小判断溶液的酸碱性。　(√)

(3)4 ℃时，纯水的 pH＝7。　(×)

(4)1.0×10^{-3} mol·L^{-1}盐酸的 pH＝3.0，则 1.0×10^{-8} mol·L^{-1}盐酸的 pH＝8.0。　(×)

○ 任务型课堂 ○

任务1 水的电离

探究活动

用精密仪器测定水时，发现水有微弱的导电性，这表明水能电离出极少量的 H^+ 和 OH^-。

活动1　对于水的电离平衡：$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$　$\Delta H > 0$，升高温度，平衡如何移动？$c(H^+)$、$c(OH^-)$、K_w如何变化？

提示：向右移动，$c(H^+)$、$c(OH^-)$、K_w均增大。

活动2　甲同学认为，在水中加入 H_2SO_4，水的电离平衡向左移动，解释是加入 H_2SO_4 后$c(H^+)$增大，平衡左移。乙同学认为，加入 H_2SO_4 后，水的电离平衡向右移动，解释为加入 H_2SO_4 后，$c(H^+)$增大，H^+与 OH^- 中和，平衡右移。你认为哪种说法正确？并说明原因。水的电离平衡移动后，溶液中$c(H^+)\cdot c(OH^-)$是增大还是减小？

提示：甲正确，温度不变，K_w是常数，加入 H_2SO_4，$c(H^+)$增大，平衡左移。$c(H^+)\cdot c(OH^-)$不变，因为 K_w仅与温度有关，温度不变，则 K_w不变，与外加酸、碱、盐无关。

活动3　在水的离子积常数 $K_w=c(H^+)\cdot c(OH^-)$ 中，H^+、OH^- 都是水电离出的吗？在酸或碱溶液中水电离出的 $c(H^+)$与 $c(OH^-)$还相等吗？

提示：$K_w=c(H^+)\cdot c(OH^-)$中，H^+、OH^- 不一定都是水电离出来的。在酸或碱溶液中水电离出的 $c(H^+)$与 $c(OH^-)$相等。

【任务总结】

(1)反应条件对水的电离平衡的影响

①水的电离是吸热过程，故温度升高，会促进水的电离，$c(H^+)$、$c(OH^-)$都增大，水仍呈中性。

②外加酸(或碱)，水中 $c(H^+)$[或 $c(OH^-)$]增大，会抑制水的电离，水的电离程度减小，K_w 不变。

③加入活泼金属，可与水电离产生的 H^+ 直接发生置换反应，产生 H_2，使水的电离平衡向右移动。

(2)水电离产生的 $c(H^+)$或 $c(OH^-)$的计算(25 ℃)

①等量关系

无论是纯水，还是酸性(或碱性)溶液，由水电离产生的 $c_{水}(H^+)=c_{水}(OH^-)$。

②定量关系

任何电解质的稀溶液中都存在 $K_w=c(H^+)\cdot c(OH^-)$。

a.稀酸溶液中的 OH^- 全部来源于水的电离：$c_{水}(H^+)=c_{水}(OH^-)=\dfrac{K_w}{c_{酸}(H^+)}$；

b.稀碱溶液中的 H^+ 全部来源于水的电离：$c_{水}(H^+)=c_{水}(OH^-)=\dfrac{K_w}{c_{碱}(OH^-)}$。

评价活动

1.下列说法中，正确的是　(　　)

A.在任何条件下，纯水的 pH 都等于 7

B.在任何条件下，纯水都呈中性

C.在 95 ℃时，纯水的 pH 大于 7

D.在 95 ℃时，纯水中 $c(H^+)$小于 10^{-7} mol·L^{-1}

B　**解析**：室温下，纯水的 pH 才等于 7，A 错误；任何条件下，纯水中 $c(H^+)=c(OH^-)$，呈中性，B 正确；加热能促进水的电离，故 95 ℃时纯水的 $c(H^+)$大于 10^{-7} mol·L^{-1}，pH 小于 7，C、D 错误。

2.25 ℃时，下列有关水的电离平衡的说法正确的是　(　　)

A.向平衡体系中加入水，$c(H^+)$增大

B.向水中通入少量 HCl 气体，$\dfrac{c(H^+)}{c(OH^-)}$增大

C.将水加热，K_w 增大，酸性增强

D.向水中加入少量 NaOH 固体，平衡正向移动，$c(H^+)$ 减小

B　**解析**：向平衡体系中加入水，温度不变，K_w 不变，纯水中 $c(H^+)$不变，A 错误；向水中通入少量 HCl 气体，$c(H^+)$ 增大，K_w 不变，$c(OH^-)$减小，所以$\dfrac{c(H^+)}{c(OH^-)}$增大，B 正确；将水加热，促进水的电离，$c(H^+)$增大，K_w 增大，水还是中性，C 错误；向水中加入少量 NaOH 固体，$c(OH^-)$增大，平衡逆向移动，$c(H^+)$减小，D 错误。

3.常温下，下列三种溶液中，由水电离出的氢离子浓度之比为　(　　)

①1 mol·L^{-1}的盐酸　②0.1 mol·L^{-1}的盐酸　③0.01 mol·L^{-1}的 NaOH 溶液

A.1∶10∶100　　B.0∶1∶12

C.14∶13∶12　　D.14∶13∶2

A　**解析**：①1 mol·L^{-1}的 HCl 溶液中 $c(H^+)$＝1 mol·L^{-1}，由水电离出的 $c_{水}(H^+)=10^{-14}$ mol·L^{-1}，②0.1 mol·L^{-1}的 HCl 溶液中，$c(H^+)$＝0.1

$mol \cdot L^{-1}$，由水电离出的 $c_{水}(H^+)=10^{-13}\ mol \cdot L^{-1}$，③0.01 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液中，$c(OH^-)=0.01\ mol \cdot L^{-1}$，由水电离出的 $c_{水}(H^+)=10^{-12}\ mol \cdot L^{-1}$，则三种溶液中由水电离出的 $c_{水}(H^+)$ 之比为 $10^{-14}:10^{-13}:10^{-12}=1:10:100$。

任务2 掌握溶液酸碱性的测定

探究活动

pH 在医疗、生活、环保、工农业生产和科学实验中都有重要的应用。在科学实验和工业生产中，溶液 pH 的控制常常是影响实验结果或产品质量、产量的一个重要因素。某化学兴趣小组按以下步骤探究某一温度下某浓度的氯化铵溶液的酸碱性。

甲同学：取 pH 试纸放在玻璃片上，用洁净的玻璃棒蘸取氯化铵溶液点在 pH 试纸上，将试纸显示的颜色与标准比色卡比较，测得 pH。

乙同学：取 pH 试纸放在玻璃片上，先用蒸馏水将 pH 试纸湿润，然后用洁净的玻璃棒蘸取氯化铵溶液点在 pH 试纸上，把试纸显示的颜色与标准比色卡比较，测得 pH。

丙同学：将 pH 试纸直接浸入氯化铵溶液中，把试纸显示的颜色与标准比色卡比较，测得 pH。

丁同学：用酸度计测量该溶液的 pH。

活动1 甲、乙、丙三位同学中哪一位同学的操作规范？为什么？

提示：测定溶液 pH 的正确方法是取 pH 试纸放在玻璃片或表面皿上，用玻璃棒蘸取待测溶液点在 pH 试纸上，把试纸显示的颜色与标准比色卡比较，读出溶液的 pH，分析三位同学的操作可知甲同学操作正确，乙同学先用蒸馏水将 pH 试纸湿润，会使溶液浓度变小，酸性降低，从而使其 pH 增大；丙同学将 pH 试纸直接浸入氯化铵溶液中，会污染试剂。

活动2 若甲、丁两位同学测得该溶液的 pH 均为 4.4，他们的结论正确吗？

提示：甲同学的结论不正确。用 pH 试纸测定 pH 时，得到的是估计值而非确切值，只能读取整数值。丁同学的结论正确。

【任务总结】

使用 pH 试纸的注意事项

(1)不能用湿润的玻璃棒蘸取待测液，也不能将 pH 试纸先用蒸馏水润湿，否则会将溶液稀释，可能导致所测定的 pH 不准确，使酸性溶液的 pH 变大，碱性溶液的 pH 变小，但中性溶液不受影响。

(2)不能把 pH 试纸直接插入待测液中。

(3)广泛 pH 试纸的读数是整数，不能是小数。

(4)有强氧化性或有颜色的物质，不能用 pH 试纸测定其 pH，如新制氯水、NaClO 溶液、漂白粉溶液、双氧水、高锰酸钾溶液、氯化铁溶液、硫酸铜溶液等。

(5)pH 试纸不能测 $c(H^+)>1\ mol \cdot L^{-1}$ 或 $c(OH^-)>1\ mol \cdot L^{-1}$ 的溶液的 pH。

评价活动

1.下列说法正确的是 (　　)

A.将 pH 试纸放入溶液中，观察其颜色变化并与标准比色卡对照

B.能使甲基橙溶液变黄的溶液一定显酸性

C.用广泛 pH 试纸测得某盐酸的 pH=2.3

D.$c(H^+)>c(OH^-)$ 的溶液一定显酸性

D　**解析**：pH 试纸直接浸入待测液会污染溶液，需用玻璃棒蘸取溶液后点涂，A 错误；甲基橙的变色范围为 3.1～4.4，pH 大于 4.4 时显黄色，能使甲基橙变黄的溶液，可能显酸性、中性或碱性，B 错误；广泛 pH 试纸只能粗略测出 pH，数值为整数，用精密 pH 试纸可测得某盐酸的 pH=2.3，C 错误；$c(H^+)>c(OH^-)$，氢离子比氢氧根离子浓度大，溶液显酸性，D 正确。

2.用 pH 试纸测定溶液 pH 的正确操作是 (　　)

A.将一小块试纸放在表面皿上，用干燥洁净的玻璃棒蘸取少量待测液点在试纸中央，再与标准比色卡对照

B.将一小块试纸用蒸馏水润湿后放在表面皿上，用干燥洁净的玻璃棒蘸取少量待测液点在试纸中央，再与标准比色卡对照

C.将一小块试纸在待测液中蘸一下，取出后放在表面皿上，与标准比色卡对照

D.将一小块试纸先用蒸馏水润湿后，再在待测液中蘸一下，取出后与标准比色卡对照

A　**解析**：pH 试纸的使用方法：把一小块试纸放在表面皿或玻璃片上，用干燥洁净的玻璃棒蘸取待测液点在试纸的中部，30 s 内，颜色变化后用标准比色卡与之对照，确定溶液的 pH。pH 试纸不能用蒸馏水润湿，若用蒸馏水润湿会稀释待测溶液，可能使测定结果产生误差，不能将 pH 试纸伸入待测液中，以免污染待测液。综上所述，A 正确。

3.下列有关溶液的酸碱性与 pH 的说法错误的是 (　　)

A.溶液 pH 越小，酸性越强，反之，碱性越强

B.pH<7 的溶液可能呈酸性

C.当溶液中的 $c(H^+)$ 或 $c(OH^-)$ 较小时，用 pH 表示其酸碱度更为方便

D.把 pH 试纸直接插入待测溶液中，测其 pH

D　**解析**：A 项，因 pH＝－lg $c(H^+)$，所以 pH 越小，$c(H^+)$越大，酸性越强；pH 越大，$c(H^+)$越小，则 $c(OH^-)$越大，碱性越强，正确；B 项，在常温下，pH＜7 的溶液呈酸性，正确；C 项，当溶液中的 $c(H^+)$或 $c(OH^-)$小于 1 mol·L^{-1}时，使用 pH 表示其酸碱度更为方便，正确；D 项，用 pH 试纸测溶液 pH 时，不能把 pH 试纸直接插入待测溶液中，正确的做法为取一片 pH 试纸，放在洁净的表面皿或玻璃片上，用干燥洁净的玻璃棒蘸取待测液点于试纸中央，然后与标准比色卡对照读取数据，错误。

课后素养评价（十五）　水的电离　溶液的酸碱性与pH

建议用时：30分钟

基础巩固

1.下列操作可以使水的离子积常数 K_w 增大的是（　　）

A.通入少量 NH_3

B.通入少量 HCl 气体

C.加热

D.加入少量 NaCl 固体

C　**解析**：K_w 只与温度有关，水的电离是一个吸热过程，加热，水的电离平衡正向移动，水的离子积常数 K_w 增大，C 正确。

2.25 ℃时，下列四种溶液：①$c(H^+)$＝1 mol·L^{-1}的醋酸；②0.1 mol·L^{-1}的盐酸；③0.01 mol·L^{-1}的 NaOH 溶液；④$c(OH^-)=10^{-3}$ mol·L^{-1}的氨水。由水电离出的氢离子浓度之比为（　　）

A.1∶10∶100∶1 000

B.0∶1∶12∶11

C.14∶13∶12∶11

D.14∶13∶2∶3

A　**解析**：酸或碱均抑制水的电离，使其电离程度减小，电离产生的 $c(H^+)$、$c(OH^-)$减小；①$c(H^+)$＝1 mol·L^{-1}的醋酸中，水电离产生的 $c(H^+)=10^{-14}$ mol·L^{-1}；②0.1 mol·L^{-1}的盐酸中 $c(H^+)$＝0.1 mol·L^{-1}，则水电离产生的 $c(H^+)=10^{-13}$ mol·L^{-1}；③0.01 mol·L^{-1}的 NaOH 溶液中 $c(OH^-)=10^{-2}$ mol·L^{-1}，则水电离产生的 $c(H^+)=10^{-12}$ mol·L^{-1}；④$c(OH^-)=10^{-3}$ mol·L^{-1}的氨水中水电离产生的 $c(H^+)=10^{-11}$ mol·L^{-1}，故四种溶液中水电离产生的 $c(H^+)$之比为 $10^{-14}∶10^{-13}∶10^{-12}∶10^{-11}$＝1∶10∶100∶1 000。

3.25 ℃时，水的电离可达到平衡：$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$　$\Delta H>0$。下列叙述正确的是（　　）

A.向水中加入少量固体硫酸氢钠，$c(H^+)$增大，K_w不变

B.向水中加入稀氨水，平衡逆向移动，$c(OH^-)$降低

C.向水中加入少量固体 CH_3COONa，平衡逆向移动，$c(H^+)$降低

D.将水加热，K_w增大，pH 不变

A　**解析**：向水中加入少量固体硫酸氢钠，硫酸氢钠电离出 H^+，抑制水的电离，平衡逆向移动，但是 $c(H^+)$增大，因为温度不变，K_w不变，A 项正确；向水中加入氨水，氨水是碱性溶液，能够抑制水的电离，平衡逆向移动，$c(H^+)$减小，$c(OH^-)$增大，B 项错误；向水中加入少量固体醋酸钠，醋酸根离子与水电离出的 H^+结合生成弱电解质醋酸，促进水的电离，平衡正向移动，C 项错误；水的电离是吸热过程，将水加热，促进水的电离，K_w增大，$c(H^+)$增大，pH 减小，D 项错误。

4.常温下，等体积的酸和碱的溶液混合后，pH 一定小于 7 的是（　　）

A.pH＝3 的硝酸与 pH＝11 的氢氧化钾溶液

B.pH＝3 的盐酸与 pH＝11 的氨水

C.pH＝3 的硫酸与 pH＝11 的氢氧化钠溶液

D.pH＝3 的醋酸与 pH＝11 的氢氧化钡溶液

D　**解析**：pH＝3 的硝酸中 $c(H^+)=1\times10^{-3}$ mol·L^{-1}，pH＝11 的氢氧化钾溶液中 $c(OH^-)=1\times10^{-3}$ mol·L^{-1}，在常温下等体积混合后，溶质为 KNO_3，溶液 pH＝7，故 A 错误；pH＝3 的盐酸中 $c(H^+)=1\times10^{-3}$ mol·L^{-1}，pH＝11 的氨水中 $c(OH^-)=1\times10^{-3}$ mol·L^{-1}，由于 $NH_3\cdot H_2O$ 为弱碱，则氨水过量，在常温下等体积混合后，溶质为 NH_4Cl 和 $NH_3\cdot H_2O$，且 $NH_3\cdot H_2O$ 的量较多，故溶液 pH＞7，故 B 错误；pH＝3 的硫酸中 $c(H^+)=1\times10^{-3}$ mol·L^{-1}，pH＝11 的氢氧化钠溶液中 $c(OH^-)=1\times10^{-3}$ mol·L^{-1}，在常温下等体积混合，溶质为 Na_2SO_4，溶液 pH＝7，故 C 错误；pH＝3 的醋酸中 $c(H^+)=1\times10^{-3}$ mol·L^{-1}，pH＝11 的氢氧化钡溶液中 $c(OH^-)=1\times10^{-3}$ mol·L^{-1}，由于醋酸为弱酸，则酸过量，在常温下等体积混合后，溶质为醋酸和醋酸钡，溶液 pH＜7，故 D 正确。

5.下列溶液一定呈碱性的是（　　）

A.含有 OH^-的溶液

B.$c(OH^-)>c(H^+)$的溶液

C.pH＝7.2 的某电解质溶液

D.$c(OH^-)>1\times10^{-7}$ mol·L^{-1}的溶液

B　**解析**：水的电离受温度影响，$c(H^+)$、$c(OH^-)$均发生变化，pH=7.2和$c(OH^-)>1\times10^{-7}$ mol·L^{-1}的溶液均可能为中性溶液；未知温度下，判断溶液酸碱性的依据：$c(H^+)>c(OH^-)$为酸性，$c(H^+)<c(OH^-)$为碱性，$c(H^+)=c(OH^-)$为中性，故B项符合题意。

拓展提高

6. 不同温度下水的离子积常数如下表所示，关于0.1 mol·L^{-1}盐酸，下列说法正确的是　（　）

t/℃	0	10	20	25	40	50	90	100
$K_w/10^{-14}$	0.115	0.296	0.687	1.01	2.87	5.31	37.1	54.5

A. 温度降低，溶液的$c(OH^-)$不变

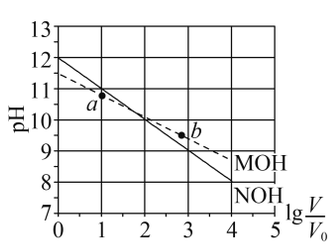
B. 温度升高，水的电离程度减小

C. 0 ℃时溶液的pH为1

D. 100 ℃时，$c(H^+)_{水}\cdot c(OH^-)_{水}=2.97\times10^{-13}$ $mol^2\cdot L^{-2}$

C　**解析**：盐酸是强酸，在溶液中完全电离出氢离子和氯离子，则0.1 mol·L^{-1}盐酸中氢离子浓度为0.1 mol·L^{-1}，溶液pH为1。水的电离是吸热过程，降低温度，水的离子积常数减小，则降低温度时，0.1 mol·L^{-1}盐酸中氢离子浓度不变，氢氧根离子浓度减小，故A错误；水的电离是吸热过程，升高温度，电离平衡右移，水的电离程度增大，故B错误；盐酸是强酸，在溶液中完全电离出氢离子和氯离子，0 ℃时0.1 mol·L^{-1}盐酸中氢离子浓度为0.1 mol·L^{-1}，溶液pH为1，故C正确；水电离出的氢离子浓度总是等于水电离出的氢氧根离子浓度，盐酸是强酸，在溶液中完全电离出氢离子和氯离子，100 ℃时0.1 mol·L^{-1}盐酸中氢离子浓度为0.1 mol·L^{-1}，由表格数据可知，100 ℃时水的离子积常数为54.5×10^{-14}，则$c(H^+)_{水}\cdot c(OH^-)_{水}=54.5\times10^{-13}$ mol·$L^{-1}\times54.5\times10^{-13}$ mol·$L^{-1}=2.97\times10^{-23}$ $mol^2\cdot L^{-2}$，故D错误。

7. 常温下，将浓度为0.01 mol·L^{-1}，体积为V_0的两种一元碱MOH和NOH，加水稀释至体积为V时，溶液pH随$\lg\frac{V}{V_0}$的变化如图所示。下列说法正确的是　（　）



A. MOH、NOH都是弱碱，且NOH的碱性比MOH强

B. 常温下，MOH溶液中由水电离出的$c(H^+)$：$a<b$

C. 同一温度下，MOH溶液中$\frac{c(H^+)\cdot c(MOH)}{c(M^+)}$：$a>b$

D. 稀释时，$\frac{c(M^+)}{c(N^+)}$随$\lg\frac{V}{V_0}$增加而减小

B　**解析**：NOH溶液的初始pH为12，即$c(OH^-)=0.01$ mol·L^{-1}，说明NOH是强碱，同理MOH是弱碱，A错误；由图可知，b点溶液的pH小于a点，故b点溶液的$c(H^+)$大于a点溶液，溶液中的$c(H^+)$即水电离的$c(H^+)$，故由水电离出的$c(H^+)$：$a<b$，B正确；$\frac{c(H^+)\cdot c(MOH)}{c(M^+)}=\frac{c(H^+)\cdot c(OH^-)\cdot c(MOH)}{c(M^+)\cdot c(OH^-)}=\frac{K_w}{K_b(MOH)}$，同一温度下该数值是不变的，C错误；稀释时，$\frac{c(M^+)}{c(N^+)}=\frac{\frac{n(M^+)}{V}}{\frac{n(N^+)}{V}}$，因为NOH是强碱，MOH是弱碱，所以稀释时$n(M^+)$增大，$n(N^+)$不变，比值是增大的，D错误。

8. 回答下列问题：

(1) 常温下，在0.01 mol·L^{-1} HCl溶液中，$c(OH^-)=$_____ mol·L^{-1}，由水电离出的$c(H^+)=$_____ mol·L^{-1}。

(2) 常温下，0.01 mol·L^{-1} NaOH溶液的pH=_____，由水电离出的$c(H^+)=$_____ mol·L^{-1}。

(3) 常温下，0.1 mol·L^{-1} HCl溶液和0.05 mol·L^{-1} H_2SO_4溶液等体积混合，所得溶液的pH=_____。

(4) pH=12的NaOH溶液，稀释10倍，所得溶液的pH=_____。

(5) 相同温度下，相同物质的量浓度的下列溶液：①CH_3COOH、②$NH_3\cdot H_2O$、③Na_2SO_4、④$NaHSO_4$、⑤H_2SO_4、⑥NaOH，按pH由大到小的顺序排列为_____(填序号)。

解析：(1) 在0.01 mol·L^{-1} HCl溶液中，$c(H^+)=0.01$ mol·L^{-1}，$c(OH^-)=\frac{1\times10^{-14}}{0.01}$ mol·$L^{-1}=1\times10^{-12}$ mol·L^{-1}，盐酸抑制水电离，由水电离出的$c(H^+)=1\times10^{-12}$ mol·L^{-1}。(2) 在0.01 mol·L^{-1} NaOH溶液中，$c(OH^-)=0.01$ mol·L^{-1}，$c(H^+)=\frac{1\times10^{-14}}{0.01}$ mol·$L^{-1}=1\times10^{-12}$ mol·

L^{-1}，所以 pH＝12，氢氧化钠抑制水电离，由水电离出的 $c(H^+)=1\times10^{-12}$ mol·L^{-1}。(3)0.1 mol·L^{-1} HCl 溶液和 0.05 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液等体积混合，$c(H^+)=\frac{0.1\ \text{mol}\cdot L^{-1}\times V\ L+0.05\ \text{mol}\cdot L^{-1}\times V\ L\times2}{2V\ L}=0.1\ \text{mol}\cdot L^{-1}$，所以 pH＝1。(4)pH＝12 的 NaOH 溶液中 $c(OH^-)=0.01$ mol·L^{-1}，稀释 10 倍，$c(OH^-)=0.001$ mol·L^{-1}，$c(H^+)=\frac{1\times10^{-14}}{0.001}\ \text{mol}\cdot L^{-1}=1\times10^{-11}\ \text{mol}\cdot L^{-1}$，pH＝11。(5)$CH_3COOH$、$NaHSO_4$、$H_2SO_4$ 呈酸性，H_2SO_4 是二元强酸、$NaHSO_4$ 相当于一元强酸、CH_3COOH 是弱酸，所以 pH：①＞④＞⑤；$NH_3\cdot H_2O$、NaOH 呈碱性，NaOH 是强碱、$NH_3\cdot H_2O$ 是弱碱，所以 pH：⑥＞②；Na_2SO_4 溶液呈中性，按 pH 由大到小的顺序排列为⑥②③①④⑤。

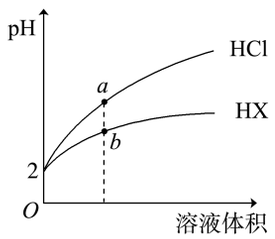
答案：(1)1×10^{-12}　10^{-12}　(2)12　1×10^{-12}
(3)1　(4)11　(5)⑥②③①④⑤

创新应用

9.25 ℃时，部分物质的电离常数如表所示：

化学式	CH_3COOH	H_2CO_3	HClO
电离常数	1.75×10^{-5}	$K_{a1}=4.5\times10^{-7}$ $K_{a2}=4.7\times10^{-11}$	4.0×10^{-8}

请回答下列问题：
(1)CH_3COOH、H_2CO_3、HClO 的酸性由强到弱的顺序为_____。
(2)已知水存在如下平衡：$H_2O+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++OH^-$　$\Delta H>0$，现欲使平衡向右移动，且所得溶液显碱性，选择的方法是_____(填字母序号)。
A.向水中加入 $NaHSO_4$ 固体
B.向水中加入 NaOH 固体
C.加热至 100 ℃
D.向水中加入 Na
(3)向 NaClO 溶液中通入少量的 CO_2，反应的离子方程式为_____。
(4)pH 相同、等体积的下列三种物质的溶液：a.HCl、b.H_2SO_4、c.CH_3COOH，滴加等浓度的 NaOH 溶液将它们恰好中和，用去 NaOH 溶液的体积分别为 V_1、V_2、V_3，则三者的大小关系为_____(填字母序号)。
A.$V_3>V_2>V_1$　　B.$V_3=V_2=V_1$
C.$V_3>V_2=V_1$　　D.$V_1=V_2>V_3$
(5)25 ℃时，将 pH 均为 2 的 HCl 与 HX 的溶液分别加水稀释，溶液 pH 随溶液体积变化的曲线如图所示。



则稀释前 $c(HX)$_____(填“＞”“＝”或“＜”)0.01 mol·L^{-1}；a、b 两点：$c(X^-)$_____(填“＞”“＝”或“＜”)$c(Cl^-)$；溶液的导电性：a_____(填“＞”“＝”或“＜”)b。

解析：由给出的电离常数可知，酸性：$CH_3COOH>H_2CO_3>HClO>HCO_3^-$，结合 H^+ 能力：$CO_3^{2-}>ClO^->HCO_3^->CH_3COO^-$，据此解答。(1)由分析可知酸性：$CH_3COOH>H_2CO_3>HClO$。(2)向水中加入 $NaHSO_4$ 固体，H^+ 浓度增大，平衡逆向移动，溶液显酸性；向水中加入 NaOH 固体，OH^- 浓度增大，平衡逆向移动，溶液显碱性；加热至 100 ℃，平衡正向移动，H^+ 和 OH^- 浓度同等程度增大，溶液显中性；向水中加入 Na，消耗 H^+，H^+ 浓度减小，平衡正向移动，溶液显碱性。(3)结合 H^+ 能力：$CO_3^{2-}>ClO^->HCO_3^-$，向 NaClO 溶液中通入少量的 CO_2，反应的离子方程式为 $ClO^-+H_2O+CO_2=\!=\!=HCO_3^-+HClO$。(4)pH 相同等体积的三种物质的物质的量浓度大小为 $c(CH_3COOH)>c(HCl)=2c(H_2SO_4)$，根据反应的方程式可知，恰好中和时消耗 NaOH 溶液的体积 $V_3>V_2=V_1$。(5)HCl 为一元强酸，全部电离，加水过程中不再产生 H^+，一元弱酸部分电离，加水过程中继续电离出一定的 H^+，pH 变化程度一元强酸＞一元弱酸，结合图像可知 HX 为一元弱酸，稀释前 HCl 和 HX 的 pH 相等且等于 2，则稀释前 $c(HX)>c(HCl)=0.01$ mol·L^{-1}，HCl 溶液中存在 $c(H^+)=c(Cl^-)+c(OH^-)$，$c(Cl^-)=c(H^+)-c(OH^-)$，同理 HX 溶液存在 $c(X^-)=c(H^+)-c(OH^-)$，a 点酸性＜b 点酸性，则 a 点 $c(H^+)-c(OH^-)<b$ 点 $c(H^+)-c(OH^-)$，即 a、b 点 $c(X^-)>c(Cl^-)$，随着加水稀释，HX 还再电离，HX 溶液中离子浓度较大，所以导电性 $a<b$。

答案：(1)$CH_3COOH>H_2CO_3>HClO$　(2)D
(3)$ClO^-+H_2O+CO_2=\!=\!=HCO_3^-+HClO$
(4)C　(5)＞　＞　＜

第2课时　溶液pH的计算

学习任务目标

能进行溶液pH的简单计算。

○ 问题式预习 ○

一、单一溶液pH的计算

1.c mol·L^{-1} H_nA强酸溶液的pH(25 ℃)

(1)$c(H^+)=\underline{nc}$ mol·L^{-1};

(2)pH=$\underline{-\lg nc}$。

2.c mol·L^{-1} $B(OH)_n$强碱溶液的pH(25 ℃)

(1)$c(OH^-)=\underline{nc}$ mol·L^{-1};

(2)$c(H^+)=\dfrac{K_w}{c(OH^-)}=\dfrac{10^{-14}}{nc}$ mol·L^{-1};

(3)pH=$\underline{14+\lg nc}$。

二、混合溶液pH的计算

1.强酸与强酸混合(忽略稀溶液体积变化)

先计算$c_{混}(H^+)=\dfrac{c_1(H^+)\cdot V_1+c_2(H^+)\cdot V_2}{V_1+V_2}$,然后再求pH。

【特别提醒】若ΔpH≥2的两种强酸溶液等体积混合,则混合溶液pH=$pH_{小}$+0.3。

2.强碱与强碱混合(忽略稀溶液体积变化)

先计算$c_{混}(OH^-)=\dfrac{c_1(OH^-)\cdot V_1+c_2(OH^-)\cdot V_2}{V_1+V_2}$,再求$c_{混}(H^+)=\dfrac{K_w}{c_{混}(OH^-)}$,最后求pH。

【特别提醒】若ΔpH≥2的两种强碱溶液等体积混合,则混合溶液pH=$pH_{大}$−0.3。

3.强酸与强碱混合(忽略稀溶液体积变化)

(1)恰好完全反应,溶液呈$\underline{中}$性,pH=7(25 ℃)。

(2)酸过量:先求$c_{余}(H^+)=\dfrac{c(H^+)\cdot V(酸)-c(OH^-)\cdot V(碱)}{V(酸)+V(碱)}$,再求pH。

(3)碱过量:先求$c_{余}(OH^-)=\dfrac{c(OH^-)\cdot V(碱)-c(H^+)\cdot V(酸)}{V(酸)+V(碱)}$,再求$c(H^+)=\underline{\dfrac{K_w}{c_{余}(OH^-)}}$,最后求pH。

○ 任务型课堂 ○

任务一　溶液的稀释、两种溶液混合后pH变化规律

探究活动

生活中很多现象与溶液的pH有关,如血液的酸碱平衡,土壤的酸碱性,饮料的酸碱性等。

活动1　常温下,pH=4.5的酸梅汁中$c(H^+)$是pH=6.5的奶茶中$c(H^+)$的多少倍?将pH=4.5的盐酸稀释10倍后,pH变为多少?

提示:pH=4.5的酸梅汁中$c(H^+)$是pH=6.5的奶茶中$c(H^+)$的100倍。稀释10倍后,pH变为5.5。

活动2　当人大量喝水时,胃液的pH如何变化?

提示:胃液的主要成分是盐酸,呈酸性,喝水导致胃液被稀释,则酸度下降,pH增大,但大量喝水可等效于无限稀释,则pH<7但接近于7。

【任务总结】

溶液稀释后pH变化规律

溶液	酸溶液(pH=a)		碱溶液(pH=b)	
	弱酸	强酸	弱碱	强碱
稀释10^n倍	pH<$a+n$<7	pH=$a+n$<7	pH>$b-n$>7	pH=$b-n$>7
无限稀释	此时考虑水的电离,pH只能接近7		此时考虑水的电离,pH只能接近7	

评价活动

1.常温下,pH=2的盐酸与pH=4的盐酸,若按1∶10的体积比混合,混合溶液的pH是　(　)

A.1　　B.3

C.11　　D.12

B　**解析**：混合后，$c(H^+)=\frac{0.01V+0.000\ 1\times10V}{11V}$ mol·L^{-1}=0.001 mol·L^{-1}，则 pH=−lg 0.001=3。

2.25 ℃时，某溶液中由水电离出的离子浓度关系为 $c(H^+)\cdot c(OH^-)=1\times10^{-24}$ mol^2·L^{-2}，该溶液的 pH 可能为　（　）

A.3　　B.6

C.9　　D.12

D　**解析**：水电离出的氢离子浓度和氢氧根离子浓度相等，则该溶液中由水电离出的 $c(H^+)=c(OH^-)=1\times10^{-12}$ mol·L^{-1}，酸或碱能抑制水的电离，25 ℃时，若该溶液显酸性，则溶液中的 $c(H^+)=\frac{K_w}{c(OH^-)}=\frac{10^{-14}}{10^{-12}}$ mol·L$^{-1}=10^{-2}$ mol·L^{-1}，pH=2；若该溶液显碱性，pH=12，故选 D。

3.常温下，将 pH=5 的 H_2SO_4 溶液稀释 500 倍，稀释后溶液中 $c(SO_4^{2-}):c(H^+)$ 约为　（　）

A.1∶1　　B.1∶12

C.1∶10　　D.10∶11

C　**解析**：pH=5 的 H_2SO_4 溶液中，$c(H^+)=1\times10^{-5}$ mol·L^{-1}，$c(SO_4^{2-})=5\times10^{-6}$ mol·L^{-1}。稀释 500 倍后，$c(SO_4^{2-})=1\times10^{-8}$ mol·L^{-1}，$c(H^+)\approx1\times10^{-7}$ mol·L^{-1}，则 $c(SO_4^{2-}):c(H^+)=1:10$。

4.常温下，将 0.10 mol·L^{-1} 氨水用蒸馏水稀释 10 倍，下列说法错误的是　（　）

A.NH_4^+ 数目增多

B.$c(NH_4^+)=0.01$ mol·L^{-1}

C.$NH_3\cdot H_2O$ 的电离程度增大

D.$c(NH_4^+)/c(NH_3\cdot H_2O)$ 增大

B　**解析**：氨水中存在：$NH_3\cdot H_2O\rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$，将 0.10 mol·L^{-1} 氨水用蒸馏水稀释 10 倍，溶液中 $c(NH_4^+)$、$c(NH_3\cdot H_2O)$、$c(OH^-)$ 减小，但加水稀释又促进弱电解质的电离，所以 $n(NH_4^+)$、$n(OH^-)$ 增大，$n(NH_3\cdot H_2O)$ 减小。$n(NH_4^+)$ 增大，即 NH_4^+ 数目增多，A 正确；加水稀释促进电离，根据稀释定律可知，0.10 mol·L^{-1} 氨水用蒸馏水稀释 10 倍后，假设一水合氨是强电解质，其溶液浓度变为 0.01 mol·L^{-1}，但一水合氨存在电离平衡，所以溶液中 $c(NH_4^+)<0.01$ mol·L^{-1}，B 错误；加水稀释促进电离，所以一水合氨电离程度增大，C 正确；$\frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{K_b}{c(OH^-)}$，加水稀释，$K_b$ 不变，$c(OH^-)$ 减小，则 $c(NH_4^+)/c(NH_3\cdot H_2O)$ 增大，D 正确。

5.常温下，下列关于溶液稀释的说法正确的是（　）

A.将 1 L 0.1 mol·L^{-1} 的 $Ba(OH)_2$ 溶液加水稀释至体积为 2 L，pH=12

B.pH=3 的醋酸溶液加水稀释到原浓度的 $\frac{1}{100}$，pH=5

C.pH=4 的 H_2SO_4 溶液加水稀释到原浓度的 $\frac{1}{100}$，溶液中由水电离产生的 $c(H^+)=1\times10^{-8}$ mol·L^{-1}

D.pH=8 的 NaOH 溶液加水稀释到原浓度的 $\frac{1}{100}$，其 pH=6

C　**解析**：1 L 0.1 mol·L^{-1} 的 $Ba(OH)_2$ 溶液中 $c(OH^-)=0.2$ mol·L^{-1}，稀释后 $c(OH^-)=0.1$ mol·L^{-1}，$c(H^+)=\frac{10^{-14}}{10^{-1}}$ mol·L$^{-1}=10^{-13}$ mol·L^{-1}，pH=−lg $c(H^+)$=13，A 错误；醋酸是弱酸，pH=3 的醋酸中 $c(H^+)=10^{-3}$ mol·L^{-1}，稀释 100 倍后，由于溶液中有大量未电离的醋酸分子在稀释时发生电离，故醋酸溶液的 pH<5，B 错误；硫酸是强酸，pH=4 的硫酸中 $c(H^+)=10^{-4}$ mol·L^{-1}，稀释 100 倍后，H_2SO_4 溶液的 $c(H^+)=10^{-6}$ mol·L^{-1}，故 pH=6，水电离的 $c_{水}(H^+)=c_{水}(OH^-)=\frac{10^{-14}}{10^{-6}}$ mol·L$^{-1}=10^{-8}$ mol·L^{-1}，C 正确；常温下，pH=8 的 NaOH 溶液稀释 100 倍后，仍是碱性溶液，pH 不可能小于 7，D 错误。

6.下列关于醋酸和盐酸的说法正确的是　（　）

A.醋酸溶液和盐酸中均存在 CH_3COOH 分子和 HCl 分子

B.pH=1、体积均为 10 mL 的醋酸溶液和盐酸，稀释 10 倍后 pH：盐酸>醋酸溶液

C.等体积、等 pH 的醋酸溶液和盐酸与 1 mol·L^{-1} NaOH 溶液反应，盐酸消耗 NaOH 溶液的体积多

D.常温下，0.1 mol·L^{-1} 的醋酸溶液中有 1% 的醋酸发生电离，则醋酸的电离常数 $K_a=10^{-4}$

B　**解析**：HCl 是强酸，完全电离，溶液中不存在 HCl 分子，醋酸是弱酸，部分电离，存在 CH_3COOH 分子，A 错误；稀释强酸（盐酸）时 pH 变化明显，稀释 10 倍后 pH 变为 2，而稀释弱酸（醋酸）会促进电离，pH 变化较小，稀释后 pH 小于 2，故盐酸的 pH>醋酸，B 正确；等 pH 时，醋酸浓度远高于盐酸，等体积下醋酸物质的量更多，消耗 NaOH 更多，C 错

误;电离度为1%时,$c(H^+)=0.1\ mol\cdot L^{-1}\times1\%=10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$,$K_a=\frac{(10^{-3})^2}{0.1}=10^{-5}$,而非$10^{-4}$,D错误。

7. pH=2的盐酸与pH=4的硫酸溶液,若按1∶10的体积比混合(溶液体积变化忽略不计)。

(1)混合后溶液中$c(H^+)$是_____。

(2)混合后溶液的pH是_____。

解析:(1)混合后溶液中的$c(H^+)$为$\frac{10^{-2}\times1+10^{-4}\times10}{11}\ mol\cdot L^{-1}=1.0\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$。

(2)混合后溶液的pH$=-\lg(1\times10^{-3})=3$。

答案:(1)$1.0\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$ (2)3

课后素养评价(十六) 溶液pH的计算

建议用时:15分钟

基础巩固

1. 25 ℃时,某溶液中由水电离出的离子浓度关系为$c(H^+)\cdot c(OH^-)=1\times10^{-24}\ mol^2\cdot L^{-2}$,该溶液的pH可能为 (　　)

A.3　　B.6

C.9　　D.12

D　**解析**:水电离出的氢离子浓度和氢氧根离子浓度相等,则该溶液中由水电离出的$c(H^+)=c(OH^-)=1\times10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}$,酸或碱能抑制水的电离,25 ℃时,若该溶液显酸性,则溶液中的$c(H^+)=\frac{K_w}{c(OH^-)}=\frac{10^{-14}}{10^{-12}}\ mol\cdot L^{-1}=10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$,pH=2;若该溶液显碱性,pH=12,故选D。

2. 常温下,pH=13的强碱溶液与pH=2的强酸溶液混合,所得混合溶液的pH=11,则强碱与强酸的体积比是 (　　)

A.11∶1　　B.9∶1

C.1∶11　　D.1∶9

D　**解析**:可设碱与酸的体积分别为$V_{碱}$和$V_{酸}$,由题意可知,混合后碱过量,可列等式:$\frac{10^{-(14-13)}\ mol\cdot L^{-1}\cdot V_{碱}-10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}\cdot V_{酸}}{V_{酸}+V_{碱}}=10^{-(14-11)}\ mol\cdot L^{-1}$,解得$V_{碱}∶V_{酸}=1∶9$。

3. 25 ℃,将100 mL 0.14 mol·L^{-1}NaOH溶液与100 mL 0.06 mol·L^{-1}硫酸混合,所得200 mL混合溶液的pH为 (　　)

A.12　　B.12.3　　C.13　　D.14

A　**解析**:两溶液混合后OH^-过量,反应后$c(OH^-)=\frac{0.014\ mol-0.012\ mol}{0.2\ L}=0.01\ mol\cdot L^{-1}$,根据25 ℃,水的离子积常数$K_w=1\times10^{-14}$可得,溶液中氢离子浓度为$\frac{1\times10^{-14}}{0.01}\ mol\cdot L^{-1}=1\times10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}$,该溶液的pH=12。

4. 室温下,下列叙述正确的是 (　　)

A.pH=2的盐酸与pH=12的氨水等体积混合后,所得溶液的pH>7

B.pH=4的盐酸,稀释至10倍后,所得溶液的pH>5

C.0.2 mol·L^{-1}的醋酸溶液与等体积水混合后,所得溶液的pH=1

D.100 ℃纯水的pH=6,所以水在100 ℃时呈酸性

A　**解析**:一水合氨为弱电解质,pH=12的氨水的浓度远远大于0.01 mol·L^{-1},两者等体积混合形成氯化铵与氨水混合溶液,且一水合氨的浓度远大于氯化铵的浓度,溶液呈碱性,pH>7,故A正确;HCl为强电解质,完全电离,pH=4的盐酸稀释10倍后pH=5,故B错误;0.2 mol·L^{-1}醋酸溶液与等体积水混合后,得到0.1 mol·L^{-1}醋酸溶液,醋酸为弱电解质,pH>1,故C错误;加热促进水的电离,氢离子和氢氧根离子浓度都同等程度增大,K_w增大,但纯水始终显中性,故D错误。

5. 下列说法错误的是 (　　)

A.pH相同的NaOH溶液与$Ba(OH)_2$溶液以任意体积比混合,所得溶液的pH不变

B.浓度均为0.1 mol·L^{-1}的NaOH溶液与$Ba(OH)_2$溶液等体积混合,所得溶液的pH不变

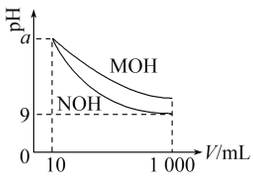
C.常温下,pH=2的溶液与pH=12的溶液等体积混合后,混合溶液的pH不一定等于7

D.常温下,0.05 mol·L^{-1}的硫酸与0.05 mol·L^{-1}的氢氧化钠溶液等体积混合后,所得溶液pH<7

B　**解析**:A项,两溶液的pH相同,混合后$c(OH^-)$不变,pH不会变化;B项,NaOH是一元强碱,$Ba(OH)_2$是二元强碱,混合后$c(OH^-)$变化,pH变化;C项,混合溶液的酸碱性取决于酸、碱的强弱,若是强酸、强碱,则pH=7,若是强酸、弱碱,则弱碱过量,pH>7,若是弱酸、强碱,则弱酸过量,pH<7;D项,混合后硫酸过量,溶液pH<7。

拓展提高

6. 25 ℃时，pH＝a 的两种碱溶液各10 mL，分别加水稀释到1 000 mL，其 pH 与溶液体积(V)的关系如图所示。下列说法不正确的是　　(　　)



A.若 a＝11，则 NOH 为强碱

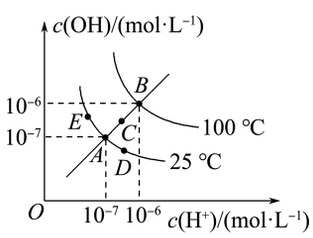
B.两种碱的物质的量浓度肯定不等

C.均稀释100倍以后，MOH 溶液中水的电离程度大于 NOH 溶液

D.若两者均为弱碱，则 a＜11，且 NOH 碱性强于 MOH

C　**解析**：若 a＝11，由题图可知，NOH 溶液稀释100倍后 pH 变为了9，则 NOH 为强碱，A 正确；由题图可知，碱的碱性越弱，稀释后 pH 变化越小，MOH 碱性比 NOH 更弱，起始时两者 pH 相等，则两种碱的物质的量浓度一定不相等，B 正确；均稀释100倍以后，MOH 溶液的 pH 大于 NOH 溶液，MOH 溶液碱性更强，对水电离的抑制作用更强，则均稀释100倍以后，MOH 溶液中水的电离程度小于 NOH 溶液，C 错误；若两者均为弱碱，NOH 稀释后得到的溶液 pH＝9，稀释前溶液 pH＜11，则 a＜11，碱的碱性越弱，稀释后 pH 变化越小，则 NOH 碱性强于 MOH，D 正确。

7. 已知水的电离平衡曲线如图所示，试回答下列问题：



(1)图中五点对应的 K_w 间的关系为_____。

(2)若要使水的状态从 A 点移动到 D 点，可采用的措施是_____(填字母序号)。

a.升高温度

b.加入少量的盐酸

c.加入少量 NaOH(s)

(3)C 点对应的温度下，测得纯水中的 $c(H^+)$＝2.4×10^{-7} mol·L^{-1}，则 $c(OH^-)$为_____。该温度下，测得某 H_2SO_4 溶液中 $c(SO_4^{2-})$＝5×10^{-6} mol·L^{-1}，该溶液中 $c(OH^-)$＝_____mol·L^{-1}。

(4)E 点对应的温度下，将 pH＝9 的 NaOH 溶液与 pH＝4 的 H_2SO_4 溶液混合，若所得混合溶液的 pH＝7，则 NaOH 溶液与 H_2SO_4 溶液的体积比为_____。

(5)B 点对应温度下，将 pH＝11 的苛性钠溶液 V_1 L 与 pH＝1 的稀硫酸 V_2 L 混合(设混合后溶液的体积等于原两溶液体积之和)，所得混合溶液的 pH＝2，则 V_1∶V_2＝_____。

解析：(1)水的电离是一个吸热过程，温度越高电离程度越大，K_w 越大。温度：A＝D＝E＜C＜B，则图中五点 K_w 间的关系为 B＞C＞A＝D＝E。(2)A 点和 D 点的温度相同，但 D 点的 $c(H^+)$比 A 点大。A 点和 D 点的温度相同，升高温度不能实现从 A 点到 D 点的转化，a 不符合题意；加入少量的盐酸，可增大溶液中的 $c(H^+)$，而溶液的温度不变，所以可实现从 A 点到 D 点的转化，b 符合题意；加入少量 NaOH(s)，增大溶液中的 $c(OH^-)$，不能实现从 A 点到 D 点的转化，c 不符合题意。(3)纯水中，水电离产生的 $c(H^+)$和 $c(OH^-)$相等。C 点对应的温度下，测得纯水中的 $c(H^+)$＝2.4×10^{-7} mol·L^{-1}，则 $c(OH^-)$为 2.4×10^{-7} mol·L^{-1}。该温度下，测得某 H_2SO_4 溶液中 $c(SO_4^{2-})$＝5×10^{-6} mol·L^{-1}，则由 H_2SO_4 电离产生的 $c(H^+)$＝2×5×10^{-6} mol·L^{-1}＝1×10^{-5} mol·L^{-1}，水的离子积常数 K_w＝$c(H^+)$·$c(OH^-)$＝(2.4×10^{-7})^2＝5.76×10^{-14}，该溶液中 $c(OH^-)$≈$\frac{K_w}{c(H^+)}$＝$\frac{5.76\times10^{-14}}{1\times10^{-5}}$ mol·L^{-1}＝5.76×10^{-9} mol·L^{-1}。(4)E 点对应的温度下，K_w＝1×10^{-14}，将 pH＝9 的 NaOH 溶液与 pH＝4 的 H_2SO_4 溶液混合，若所得混合溶液的 pH＝7，溶液呈中性，则 V(NaOH)×10^{-5}＝V(H_2SO_4)×10^{-4}，NaOH 溶液与 H_2SO_4 溶液的体积比为 10^{-4}∶10^{-5}＝10∶1。(5)B 点对应温度下，K_w＝1×10^{-12}，将 pH＝11 的苛性钠溶液 V_1 L 与 pH＝1 的稀硫酸 V_2 L 混合(设混合后溶液的体积等于原两溶液体积之和)，所得混合溶液的 pH＝2，则 $\frac{V_2\times10^{-1}-V_1\times10^{-1}}{V_1+V_2}$＝$10^{-2}$，$V_1$∶$V_2$＝9∶11。

答案：(1)B＞C＞A＝D＝E　(2)b　(3)2.4×10^{-7} mol·L^{-1}　5.76×10^{-9}　(4)10∶1　(5)9∶11

创新应用

8.水溶液中的离子反应与平衡在生产和生活中有着广泛的用途。

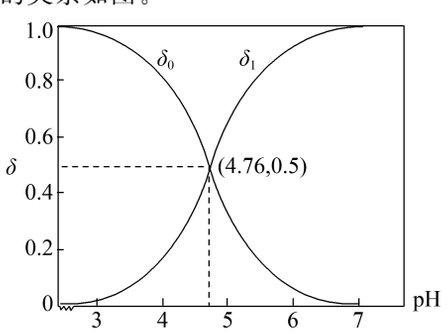
(1)相同条件下,pH=10 的氨水和 pH=10 的氢氧化钠溶液,水的电离程度_____(填“前者大”“后者大”或“相同”)。向氨水中滴加同浓度的 CH_3COOH 溶液,滴加过程中$\frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3\cdot H_2O)}$_____(填“增大”“减小”或“不变”)。

(2)已知羟胺(NH_2OH)在水中主要以 $NH_2OH\cdot H_2O$(弱碱)的形式存在,电离方程式与 $NH_3\cdot H_2O$ 相似,请写出羟胺的电离方程式:_____。向 0.1 mol·L^{-1} 的羟胺溶液中加入少量 NH_3OHCl 固体,溶液中 $c(NH_2OH)$_____(填“增大”“减小”或“不变”)。

(3)常温时,将 pH=1 的盐酸稀释 1 000 倍后,pH=_____;100 ℃时,pH=1 的盐酸中水电离产生的 $c(H^+)=1.0\times10^{-11}$ mol·L^{-1},则 0.005 mol·L^{-1} 的氢氧化钡溶液的 pH=_____。

(4)体积相同、pH 均为 3 的盐酸和醋酸溶液,分别加水稀释至 a mL 和 b mL,测得稀释后溶液的 pH 均为 5,则 a_____(填“>”“<”或“=”)b。

(5)常温下,醋酸溶液中含碳微粒的分布分数(平衡时某含碳微粒的浓度占各含碳微粒总浓度的分数)与 pH 的关系如图。



①常温下,CH_3COOH 的电离常数为_____。

②$c(CH_3COOH):c(CH_3COO^-)=4:1$ 的混合溶液的 pH≈_____。(已知 lg 2≈0.3)

解析:(1)pH=10 的氨水和 pH=10 的氢氧化钠溶液中,氢氧根离子浓度均为 10^{-4} mol·L^{-1},抑制水的电离程度相同,因此水的电离程度相同;氨水中存在电离平衡 $NH_3\cdot H_2O\rightleftharpoons NH_4^++OH^-$,加入醋酸后,醋酸与 OH^- 反应生成水,导致 OH^- 浓度降低,平衡正向移动,$\frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{K_b(NH_3\cdot H_2O)}{c(OH^-)}$,$K_b(NH_3\cdot H_2O)$ 不变,$c(OH^-)$ 减小,比值增大,因此$\frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3\cdot H_2O)}$增大。(2)羟胺的电离方程式与 $NH_3\cdot H_2O$ 类似,因此为 $NH_2OH\cdot H_2O\rightleftharpoons NH_3OH^++OH^-$;$NH_3OHCl$ 溶于水后电离出 NH_3OH^+,增大了 NH_3OH^+ 的浓度,抑制羟胺的电离,使 $c(NH_2OH)$ 增大。(3)pH=1 的盐酸中 $c(H^+)=0.1$ mol·L^{-1},稀释 1 000 倍后 $c(H^+)=0.1$ mol·$L^{-1}\div1\,000=10^{-4}$ mol·L^{-1},因此 pH=4;100 ℃时,pH=1 的盐酸中水电离产生的 $c(H^+)=1.0\times10^{-11}$ mol·L^{-1},说明水的离子积 $K_w=10^{-1}\times10^{-11}=10^{-12}$,0.005 mol·$L^{-1}$ 的氢氧化钡溶液中 $c(OH^-)=0.005$ mol·$L^{-1}\times2=0.01$ mol·L^{-1},$c(H^+)=10^{-10}$ mol·L^{-1},因此 pH=10。(4)盐酸是强酸,完全电离,pH=3 的盐酸中 $c(H^+)=10^{-3}$ mol·L^{-1},稀释后 pH=5,$c(H^+)=10^{-5}$ mol·L^{-1},稀释倍数为 100,因此 $a=100V$;醋酸是弱酸,部分电离,pH=3 的醋酸中 $c(H^+)=10^{-3}$ mol·L^{-1},稀释后 pH=5,$c(H^+)=10^{-5}$ mol·L^{-1},由于醋酸的电离被促进,稀释倍数大于 100,因此 $b>100V$,故 $a<b$。(5)①由图可知,当 pH=4.76 时,$c(CH_3COOH)=c(CH_3COO^-)$,此时 $K_a=\frac{c(CH_3COO^-)c(H^+)}{c(CH_3COOH)}=c(H^+)=1\times10^{-4.76}$。②已知 $K_a=10^{-4.76}$,$c(CH_3COOH):c(CH_3COO^-)=4:1$,代入 $K_a=\frac{c(CH_3COO^-)c(H^+)}{c(CH_3COOH)}$,解得 $c(H^+)=4\times10^{-4.76}$ mol·L^{-1},因此 $pH=-\lg c(H^+)=-\lg(4\times10^{-4.76})=4.76-2\lg2\approx4.16$。

答案:(1)相同　增大

(2)$NH_2OH\cdot H_2O\rightleftharpoons NH_3OH^++OH^-$　增大

(3)4　10

(4)<

(5)①$1\times10^{-4.76}$　②4.16

第 3 课时　酸碱中和滴定

学习任务目标

1.理解酸碱中和滴定的原理，理解酸碱中和滴定的实验操作、误差分析方法。
2.能举例说明酸碱中和滴定原理在工农业生产和科学研究中的应用。

○ 问题式预习 ○

一、酸碱中和滴定的原理及操作

1.酸碱中和滴定的概念

依据中和反应，用已知浓度的酸（或碱）来测定未知浓度的碱（或酸）的方法。

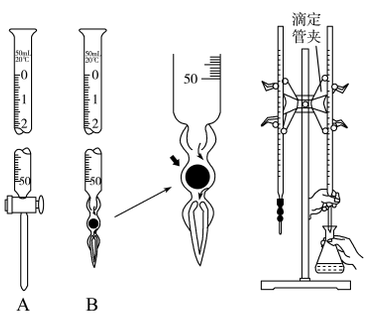
2.原理

$n(H^+)=n(OH^-)$。

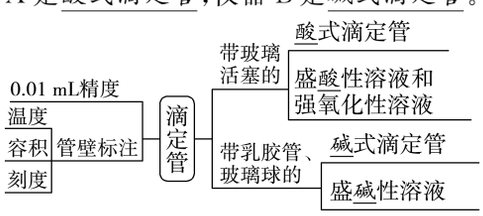
3.主要仪器及试剂

（1）①仪器：酸式滴定管、碱式滴定管、铁架台、滴定管夹、锥形瓶、烧杯。

②滴定管的结构及使用方法



仪器 A 是酸式滴定管；仪器 B 是碱式滴定管。



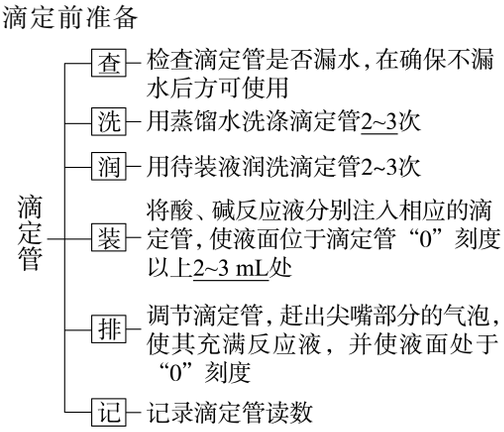
（2）试剂：标准液、待测液、指示剂。

【特别提醒】将液面在 0 mL 处的 25 mL 酸式滴定管中的液体全部放出，液体的体积大于 25 mL，因为尖嘴部分无刻度。

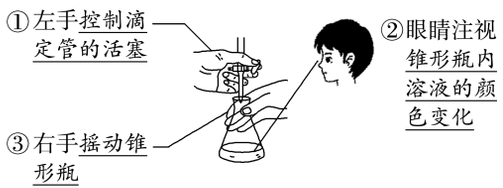
（2）试剂：标准液、待测液、指示剂。

4.实验操作

（1）滴定前准备



（2）滴定



（3）终点的判断：等到滴入最后半滴标准液，指示剂变色，且在半分钟内不恢复原来的颜色，视为滴定终点并记录所用标准液的体积。

（4）数据处理：为减少实验误差，滴定时，要求重复实验 2～3 次，求出所用标准液体积的平均值，然后再计算待测液的物质的量浓度。

（5）以滴加酸（或碱）的量为横坐标，以溶液 pH 为纵坐标绘出一条溶液 pH 随酸（或碱）的滴加量而变化的曲线。

二、酸碱中和滴定的误差分析

1.分析依据：$c_{待测}=\dfrac{c_{标准}\cdot V_{标准}}{V_{待测}}$

2.常见的误差分析

以用标准盐酸滴定氢氧化钠溶液为例：

步骤	操作	$V_{标准}$	$c_{待测}$
洗涤	酸式滴定管用水洗涤后未用标准溶液润洗	变大	偏高
	碱式滴定管用水洗涤后未用标准溶液润洗	变小	偏低
	锥形瓶用待测溶液润洗	变大	偏高
	锥形瓶洗净后还留有蒸馏水	不变	无影响
取液	放出碱液的滴定管开始有气泡，放出液体后气泡消失	变小	偏低
滴定	酸式滴定管滴定前有气泡，滴定终点时气泡消失	变大	偏高
	振荡锥形瓶时部分液体溅出	变小	偏低
	部分酸液滴出锥形瓶外	变大	偏高
	溶液颜色较浅时滴入酸液过快，停止滴定后再加一滴 NaOH 溶液无变化	变大	偏高

续表

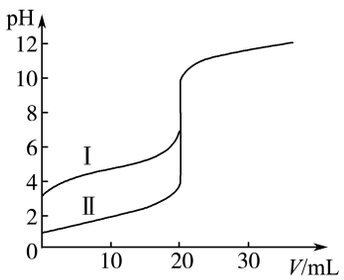
步骤	操作	$V_{标准}$	$c_{待测}$
读数	滴定前读数正确，滴定后俯视读数（或前仰后俯）	变小	偏低
	滴定前读数正确，滴定后仰视读数（或前俯后仰）	变大	偏高

○ 任务型课堂 ○

任务 酸碱中和滴定的实验操作及误差分析

评价活动

1.室温下，用 0.100 mol·L^{-1} NaOH 溶液分别滴定 20.00 mL 0.100 mol·L^{-1}的盐酸和醋酸，滴定曲线如图所示。下列说法不正确的是（　　）



A.Ⅱ表示的是滴定盐酸的曲线

B.pH＝7 时，滴定醋酸消耗的 V(NaOH)等于 20.00 mL

C.初始时盐酸的浓度为 0.10 mol·L^{-1}

D.滴定醋酸溶液、盐酸时，均可选择酚酞溶液作指示剂

B　**解析**：醋酸是弱电解质，HCl 是强电解质，相同浓度的醋酸和盐酸，$pH_{醋酸}>pH_{盐酸}$，所以Ⅰ表示滴定醋酸的曲线，Ⅱ表示滴定盐酸的曲线，故 A 正确；pH＝7 时，溶液呈中性，醋酸钠溶液呈碱性，要使溶液呈中性，则醋酸的体积稍微大于 NaOH 溶液的体积，滴定醋酸消耗的V(NaOH)小于 20.00 mL，故 B 错误；由题意可知初始时盐酸的浓度为 0.10 mol·L^{-1}，故 C 正确；在酸性环境中酚酞为无色，碱性环境下酚酞呈红色，则滴定醋酸溶液、盐酸时，均可选择酚酞溶液作指示剂，故 D 正确。

2.用 0.01 mol·L^{-1}盐酸滴定锥形瓶中未知浓度的 NaOH 溶液，下列操作使测定结果偏大的是（　　）

①未用标准液润洗酸式滴定管

②锥形瓶用蒸馏水清洗后，用待测液润洗

③装盐酸的滴定管尖嘴处开始无气泡，滴定终点时有气泡

④滴定终点读数后，发现滴定管尖嘴处悬挂一滴标准液

⑤滴定完毕后立即读数，半分钟内溶液颜色又很快恢复原色

⑥滴定前仰视读数，滴定后俯视读数

A.①②④　　B.①④⑥

C.①③④　　D.③④⑤

A　**解析**：分析操作对消耗标准液体积的影响，依据 $c(待测)=\frac{c(标准)\times V(标准)}{V(待测)}$ 进行误差分析，凡是导致消耗标准液体积偏大的操作，都会使测定结果偏大，反之测定结果偏小，据此分析解答。①未用标准液润洗酸式滴定管，导致标准液被稀释，消耗标准液体积偏大，测定结果偏大；②锥形瓶用蒸馏水清洗后，用待测液润洗，导致消耗标准液体积偏大，测定结果偏大；③装盐酸的滴定管尖嘴处开始无气泡，滴定终点时有气泡，导致消耗标准液体积偏小，测定结果偏小；④滴定终点读数后，发现滴定管嘴处悬挂一滴标准液液滴，导致消耗标准液体积偏大，测定结果偏大；⑤滴定完毕后立即读数，半分钟内溶液颜色又很快恢复原色，过早判断滴定终点，导致消耗标准液体积偏小，测定结果偏小；⑥滴定前仰视读数，滴定后俯视读数，导致消耗标准液体积偏小，测定结果偏小。由以上分析可知，①②④操作使测定结果偏大，A 项符合题意。

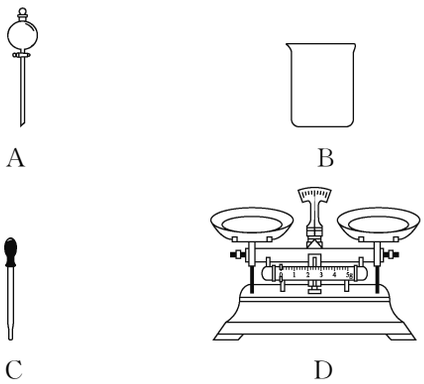
3.绿矾($FeSO_4\cdot 7H_2O$)是一种重要的化工原料。为检测部分被氧化的绿矾中亚铁离子的质量分数，设计如下实验。

步骤一：精确称量部分被氧化的绿矾 5.0 g，加入适量硫酸并配制成 250 mL 溶液。

步骤二：取所配溶液 25.00 mL 于锥形瓶中，用 0.010 0 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液滴定至终点。

步骤三：重复步骤二 2～3 次，平均消耗 $KMnO_4$ 溶液的体积为 20.00 mL 。

(1)步骤一中不需要用到下列仪器中的_____(填字母序号)。



(2)步骤二中 $KMnO_4$ 溶液应用_____(填“酸式”或“碱式”)滴定管盛装。滴定时发生反应的离子方程式为_____。

(3)滴定前,有关滴定管的正确操作为(选出正确操作并按序排列):检漏→蒸馏水洗涤→_____→_____→_____→_____→_____→开始滴定。

A.装入 0.010 0 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液至零刻度以上

B.用 0.010 0 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液润洗 2～3 次

C.排出气泡

D.记录起始读数

E.调整液面至零刻度或零刻度以下

(4)步骤二中滴定至终点时的实验现象为_____。

(5)被氧化的绿矾中亚铁离子的质量分数为_____。

(6)下列情况会造成测定结果偏高的是_____(填字母序号)。

a.盛装 $KMnO_4$ 溶液的滴定管,未用 $KMnO_4$ 溶液润洗

b.盛装绿矾溶液的锥形瓶,用蒸馏水洗过后未用绿矾溶液润洗

c.盛装 $KMnO_4$ 溶液的滴定管,滴定前尖嘴处有气泡,滴定后气泡消失

d.滴定终点读数时,俯视滴定管的刻度

解析:(1)配制一定物质的量浓度溶液,配制的步骤为计算、称量、溶解、移液、定容、摇匀、装瓶,步骤一称量部分被氧化的绿矾 5.0 g,需要用到托盘天平,溶解绿矾需要用到烧杯、玻璃棒、量筒,定容需要用到容量瓶和胶头滴管,故不需要的是分液漏斗。(2)$KMnO_4$ 溶液具有强氧化性,会腐蚀碱式滴定管的橡胶管,所以 $KMnO_4$ 溶液应用酸式滴定管盛装,滴定时高锰酸根离子在酸性条件下,把亚铁离子氧化成铁离子,高锰酸根离子被还原成锰离子,反应的离子方程式为 $5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+=\!=\!=5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$。(3)滴定前,有关滴定管的正确操作顺序为检漏→蒸馏水洗涤→ 用 0.010 0 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液润洗 2～3 次→装入 0.010 0 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液至零刻度以上→排出气泡→调整液面至零刻度或零刻度以下→记录起始读数→开始滴定,则正确操作顺序为 B→A→C→E→D。(4)滴定过程中,当滴入最后半滴高锰酸钾溶液,溶液颜色从黄色变为粉红色,且半分钟内不恢复原色,说明达到了滴定终点。(5)由题意可知,滴定平均消耗 20.00 mL 0.010 0 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液,由离子方程式 $5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+=\!=\!=5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$ 可知,$n(KMnO_4)=20.00\times10^{-3}\ L\times0.010\ 0\ mol\cdot L^{-1}=2\times10^{-4}$ mol,$n(Fe^{2+})=5n(KMnO_4)=5\times2\times10^{-4}\ mol=1\times10^{-3}$ mol,则被氧化的绿矾中亚铁离子的质量分数为 $=\dfrac{1\times10^{-3}\ mol\times10\times56\ g\cdot mol^{-1}}{5.0\ g}\times100\%=11.2\%$。(6)盛装 $KMnO_4$ 溶液的滴定管,未用 $KMnO_4$ 溶液润洗,会导致 $KMnO_4$ 溶液浓度偏低,滴定时消耗的 $KMnO_4$ 溶液体积偏大,计算出的亚铁离子的质量分数偏高,a 选项符合题意;锥形瓶用蒸馏水洗过后未用绿矾溶液润洗,不影响实验结果,b 不符合题意;盛装 $KMnO_4$ 溶液的滴定管,滴定前尖嘴处有气泡,滴定后气泡消失,会导致滴定后的读数偏大,得出的 $KMnO_4$ 溶液体积偏大,计算出的亚铁离子的质量分数偏高,c 选项符合题意;滴定终点读数时,俯视滴定管的刻度,读数偏小,得出的 $KMnO_4$ 溶液体积偏小,计算出的亚铁离子的质量分数偏低,d 选项不符合题意。

答案:(1)A

(2)酸式　$5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+=\!=\!=5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$

(3)B　A　C　E　D

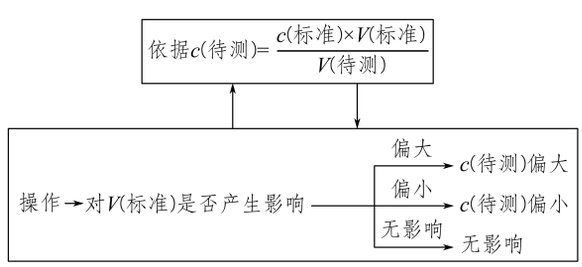
(4)溶液颜色由黄色变为粉红色,且半分钟内不恢复原色

(5)11.2%

(6)ac

【任务总结】

中和滴定误差分析的思维流程



课后素养评价（十七）　酸碱中和滴定

建议用时：30分钟

基础巩固

1.常温下，用0.10 mol·L^{-1} NaOH标准液滴定未知浓度的盐酸，滴定曲线如图1实线所示。下列说法正确的是　（　）

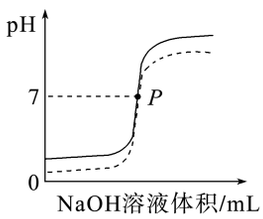


图1


图2

A.滴定过程中，眼睛观察滴定管内液面变化

B.用酚酞作指示剂，滴入最后半滴标准液，溶液恰好变红，一定达到滴定终点

C.装NaOH标准液时，用图2所示方法排除滴定管内的气泡

D.若用该NaOH溶液滴定与盐酸相同浓度的醋酸，可用虚线表示滴定曲线，滴定终点是P点

C　**解析**：滴定过程中，眼睛观察锥形瓶中溶液颜色变化，A错误；用酚酞作指示剂，滴入最后半滴NaOH标准液，溶液恰好变红，且半分钟内不变色，说明达到滴定终点，B错误；装NaOH标准液时，用碱式滴定管，可用图2所示方法排除滴定管内的气泡，C正确；相同浓度的盐酸和醋酸，盐酸是强酸，pH小于醋酸，故虚线不能表示醋酸的滴定曲线，D错误。

2.用标准浓度的氢氧化钠溶液来滴定未知浓度的盐酸，下列操作会使测定的盐酸浓度偏大的是　（　）

A.碱式滴定管用蒸馏水洗净后未用标准溶液润洗

B.锥形瓶中盛有少量蒸馏水，再加待测液

C.酸式滴定管用蒸馏水洗净后，未用盐酸润洗

D.滴定后碱式滴定管尖嘴内有气泡未排除

A　**解析**：A项，碱式滴定管用蒸馏水洗净后未用标准溶液润洗，标准溶液的浓度减小，所用体积增大，会使盐酸测定的浓度偏大；B项，锥形瓶中盛有少量蒸馏水，再加待测液，待测液中HCl的物质的量不变，不产生误差；C项，酸式滴定管用蒸馏水洗净后，未用盐酸润洗，此时所测盐酸的浓度偏小；D项，滴定后碱式滴定管尖嘴内有气泡未排除，所用碱液的体积偏小，最终测得盐酸的浓度偏小。

3.下列有关滴定操作的顺序正确的是　（　）

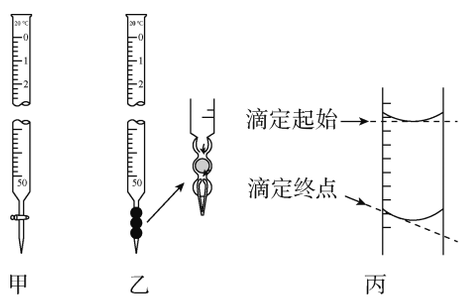
①用标准溶液润洗滴定管　②往滴定管内注入标准溶液　③检查滴定管是否漏水　④滴定　⑤洗涤

A.⑤①②③④　　B.③⑤①②④

C.⑤②③①④　　D.②①③⑤④

B　**解析**：中和滴定的操作顺序一般为查漏、洗涤、润洗、注液、滴定。

4.用0.100 0 mol·L^{-1} NaOH溶液滴定未知浓度的HCl溶液（滴有酚酞溶液）。下列有关说法正确的是　（　）



A.选用乙装置盛装标准碱液

B.若滴定时读取数据视线如图丙所示，则所得c(HCl)偏高

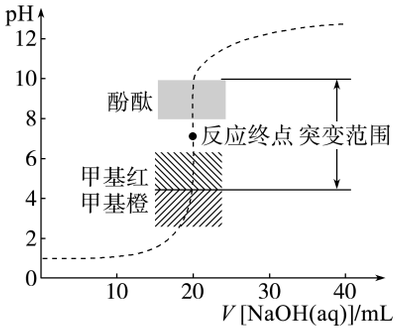
C.处理数据所用表达式：$c(\mathrm{HCl})=\dfrac{0.100\ 0\times V(\mathrm{HCl})}{V(\mathrm{NaOH})}$ mol·L^{-1}

D.甲、乙在装标准液或待测液之前都不需要润洗，否则会造成测定结果偏高

A　**解析**：乙装置为碱式滴定管，因此选用乙装置盛装标准碱液，A正确；若滴定时读取数据视线如图丙所示，则滴定终点读取的氢氧化钠溶液的体积偏小，即消耗氢氧化钠溶液的体积偏小，计算所得c(HCl)偏低，B错误；处理数据所用表达式为$c(\mathrm{HCl})=\dfrac{0.100\ 0\times V(\mathrm{NaOH})}{V(\mathrm{HCl})}$ mol·L^{-1}，C错误；甲、乙在装标准液或待测液之前都需要润洗，否则会稀释所装液体，导致所装液体浓度偏低，产生误差，D错误。

拓展提高

5.25 ℃时，向20.00 mL 0.100 0 mol·L^{-1}盐酸中滴加0.100 0 mol·L^{-1}的NaOH溶液，溶液的pH随NaOH溶液体积的变化如图所示。已知lg 5≈0.7，下列说法错误的是　（　）



A.NaOH 与盐酸恰好完全反应时，pH＝7

B.当接近终点时，需加快滴定速度以便观察颜色突变

C.选择甲基红指示反应终点，误差比甲基橙的小

D.V[NaOH(aq)]＝30.00 mL 时，pH≈12.3

B　**解析**：NaOH 与盐酸恰好完全反应时，生成的 NaCl 为强酸强碱盐，溶液呈中性，溶液 pH＝7，故 A 正确；当接近终点时，需缓慢滴定以便于观察颜色突变，防止滴加过量，故 B 错误；用 NaOH 溶液滴定盐酸，滴定终点 pH 越接近 7 误差越小，甲基红指示剂的变色范围比甲基橙更接近 7，误差更小，故 C 正确；20.00 mL 0.100 0 mol·L^{-1} 盐酸中 HCl 的物质的量为 0.100 0 mol·L^{-1}×0.02 L＝0.002 mol，V(NaOH)＝30.00 mL 时，NaOH 的物质的量为 0.100 0 mol·L^{-1}×0.03 L＝0.003 mol，反应后剩余 NaOH 的物质的量为 0.003 mol－0.002 mol＝0.001 mol，溶液体积为 50 mL，则反应后溶液中 NaOH 的浓度为0.001 mol÷0.05 L＝0.02 mol·L^{-1}，溶液中 $c(H^+)=\frac{10^{-14}}{0.02}$ mol·L^{-1}＝5×10^{-13} mol·L^{-1}，溶液 pH＝－lg $c(H^+)$＝－lg (5×10^{-13})≈12.3，故 D 正确。

6.实验室用基准 Na_2CO_3 配制标准溶液并标定盐酸浓度，应选甲基橙为指示剂，并以盐酸滴定 Na_2CO_3 标准溶液。下列说法错误的是　　(　　)

A.可用量筒量取 25.00 mL Na_2CO_3 标准溶液置于锥形瓶中

B.应选用配带塑料塞的容量瓶配制 Na_2CO_3 标准溶液

C.应选用烧杯而非称量纸称量 Na_2CO_3 固体

D.达到滴定终点时溶液显橙色

A　**解析**：量筒的精确度为 0.1 mL，不可用量筒量取25.00 mL Na_2CO_3 标准溶液，应该用碱式滴定管或移液管量取 25.00 mL Na_2CO_3 标准溶液置于锥形瓶中，A 说法错误；Na_2CO_3 溶液显碱性，盛放 Na_2CO_3 溶液的容器不能用玻璃塞，以防碱性溶液腐蚀玻璃产生有黏性的硅酸钠溶液而将瓶塞粘住，故应选用配带塑料塞的容量瓶配制 Na_2CO_3 标准溶液，B 说法正确；Na_2CO_3 有吸水性且有一定的腐蚀性，故应选用烧杯而非称量纸称量 Na_2CO_3 固体，C 说法正确；Na_2CO_3 溶液显碱性，甲基橙滴入 Na_2CO_3 溶液中显黄色，当滴入最后半滴盐酸时，溶液由黄色突变为橙色且半分钟之内不变色即为滴定终点，故达到滴定终点时溶液显橙色，D 说法正确。

创新应用

7.草酸($H_2C_2O_4$)是一种重要的化学试剂，常用来定量测定某些物质的浓度，因此其浓度的准确度非常重要。为测定某草酸溶液的浓度，设计了酸碱中和滴定和氧化还原滴定两种测定方法。

Ⅰ.酸碱中和滴定法。

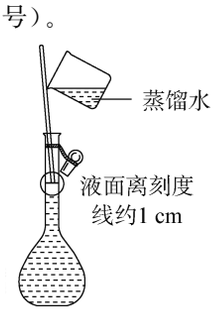
已知：①$H_2C_2O_4$ 是二元弱酸；

②$NaHC_2O_4$ 溶液显酸性，溶液具有一定缓冲性，不易观察到滴定终点。

操作步骤：量取待测草酸溶液 10.00 mL 于锥形瓶中，滴加 2 滴指示剂；将 0.100 0 mol·L^{-1} NaOH 溶液盛装于滴定管中，到达滴定终点时停止滴定，并记录消耗 NaOH 溶液的体积，再重复滴定 3 次。记录的数据如下表所示：

滴定次数	1	2	3	4
$V(H_2C_2O_4)$/mL	10.00	10.00	10.00	10.00
V(NaOH)/mL	15.95	15.00	15.02	14.98

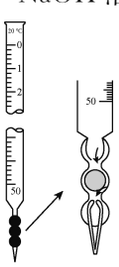
(1)下列操作或仪器名称不正确的是_____(填字母序号)。



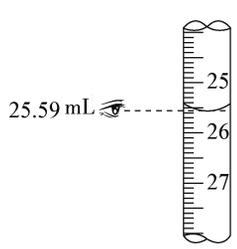
A.配制 0.100 0 mol·L^{-1} NaOH 溶液



B.排出滴定管内气泡



C.酸式滴定管



D.读取滴定管上的读数

(2)该滴定过程中应选用的指示剂为_____(填“酚酞”或“甲基橙”)。

(3)由上述滴定结果计算得 $c(H_2C_2O_4)$=_____ $mol\cdot L^{-1}$。

(4)下列情况会导致测定结果偏高的是_____(填字母序号)。

a.滴定前用蒸馏水冲洗锥形瓶

b.在振荡锥形瓶时不慎将瓶内溶液溅出

c.滴定至终点时,俯视读数

d.用蒸馏水清洗滴定管后,未用 NaOH 标准液润洗

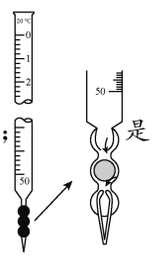
Ⅱ.氧化还原滴定法

用已知浓度的酸性 $KMnO_4$ 溶液滴定该草酸溶液。

(5)滴定时应将 $KMnO_4$ 溶液加入_____(填“酸式”或“碱式”)滴定管中,滴定过程中发生反应的离子方程式为_____。

(6)$KMnO_4$ 标准溶液常用硫酸酸化,若用盐酸酸化,会使测定结果_____(填“偏高”“偏低”或“无影响”)。

解析:草酸($H_2C_2O_4$)是一种重要的化学试剂,为测定某草酸溶液的浓度,设计了酸碱中和滴定的测定方法,原理是 $H_2C_2O_4+2NaOH=\!=\!=Na_2C_2O_4+2H_2O$,根据消耗标准 NaOH 溶液的体积计算草酸溶液的浓度,若设计氧化还原滴定,原理是 $2MnO_4^-+5H_2C_2O_4+6H^+=\!=\!=10CO_2\uparrow+2Mn^{2+}+8H_2O$,根据消耗标准 $KMnO_4$ 溶液的体积计算草酸溶液的浓度。

(1)配制 0.100 0 $mol\cdot L^{-1}$ 氢氧化钠溶液定容时,用玻璃棒引流时玻璃棒应该在刻度线以下,当液面距离刻度线约 1 cm 处,应改用胶头滴管滴加蒸馏水,故 A 错误;排出碱式滴定管尖嘴部分的气泡时,应将橡胶管向上弯曲,挤压玻璃小球快速排液排出气泡,故 B 正确;是碱式滴定管,故 C 错误;应该从上往下读数,由实验装置图可知,读数为 25.59 mL,故 D 正确。

(2)氢氧化钠溶液与草酸溶液完全反应生成的草酸钠为强碱弱酸盐,溶液呈碱性,应选用的指示剂为酚酞。

(3)$H_2C_2O_4$ 和氢氧化钠反应存在关系 $H_2C_2O_4\sim2NaOH$,第 1 次实验数据误差较大,应舍去,则滴定过程中消耗氢氧化钠溶液的平均体积为 $\frac{15.00+15.02+14.98}{3}$ mL=15.00 mL,则草酸溶液的浓度为 $\frac{0.100\ 0\ mol\cdot L^{-1}\times15.00\ mL\times\frac{1}{2}}{10.00\ mL}$=0.075 0 $mol\cdot L^{-1}$。

(4)滴定前用蒸馏水冲洗锥形瓶不影响标准溶液的体积和待测液溶质的物质的量,对测定结果无影响,故 a 错误;在振荡锥形瓶时不慎将瓶内溶液溅出会使消耗标准溶液的体积偏小,导致测定结果偏低,故 b 错误;滴定至终点时,俯视读数会使消耗标准液的体积偏小,导致测定结果偏低,故 c 错误;用蒸馏水清洗滴定管后,未用氢氧化钠标准液润洗会使消耗标准液的体积偏大,导致测定结果偏高,故 d 正确。

(5)$KMnO_4$ 溶液具有强氧化性,会氧化橡胶,滴定时应将 $KMnO_4$ 溶液加入酸式滴定管中,高锰酸钾氧化草酸生成二氧化碳和水,同时生成锰离子,离子方程式为 $2MnO_4^-+5H_2C_2O_4+6H^+=\!=\!=10CO_2\uparrow+2Mn^{2+}+8H_2O$。

(6)盐酸能与酸性高锰酸钾溶液反应,所以若用盐酸酸化高锰酸钾溶液,会使滴定消耗酸性高锰酸钾溶液的体积偏大,导致所测结果偏高。

答案:(1)AC (2)酚酞 (3)0.075 0 (4)d (5)酸式 $2MnO_4^-+5H_2C_2O_4+6H^+=\!=\!=10CO_2\uparrow+2Mn^{2+}+8H_2O$ (6)偏高

第三节　盐类的水解

第1课时　盐类的水解　盐的水解常数(K_h)

学习任务目标

1.从宏观角度(盐溶液的酸碱性)认识盐类水解的存在和从微观角度认识盐类水解的本质(促进水的电离)。
2.能运用化学平衡原理,从水的电离及平衡移动分析盐类水解的实质。

○ 问题式预习 ○

一、盐溶液的酸碱性

1.盐溶液酸碱性的实验探究

盐溶液	pH(25 ℃)	盐的类型	酸碱性
NaCl	pH=7	强酸强碱盐	中性
Na_2SO_4	pH=7		
Na_2CO_3	pH>7	强碱弱酸盐	碱性
$NaHCO_3$	pH>7		
CH_3COONa	pH>7		
$FeCl_3$	pH<7	强酸弱碱盐	酸性
$(NH_4)_2SO_4$	pH<7		

2.盐溶液呈不同酸碱性的原因

(1)强酸强碱盐(以 NaCl 为例)

溶液中存在的离子	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, $NaCl = Na^+ + Cl^-$
离子间能否相互作用生成弱电解质	否
$c(H^+)$和$c(OH^-)$的相对大小	$c(H^+)=c(OH^-)$,呈中性,无弱电解质生成
理论解释	水的电离平衡不发生移动,溶液中$c(H^+)=c(OH^-)$

(2)强酸弱碱盐(以 NH_4Cl 为例)

溶液中存在的离子	$H_2O \rightleftharpoons H^+ +$ [OH^- + NH_4^+ ⇌ $NH_3\cdot H_2O$] $NH_4Cl = Cl^- +$ [OH^- + NH_4^+ ⇌ $NH_3\cdot H_2O$]
离子间能否相互作用生成弱电解质	能
$c(H^+)$和$c(OH^-)$的相对大小	$c(H^+)\geqslant c(OH^-)$,呈酸性
理论解释	NH_4^+和OH^-结合生成弱电解质$NH_3\cdot H_2O$,使水的电离平衡向电离方向移动,使溶液中$c(H^+)\geqslant c(OH^-)$

续表

总反应离子方程式	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3\cdot H_2O + H^+$

(3)强碱弱酸盐(以 CH_3COONa 为例)

溶液中存在的离子	$H_2O \rightleftharpoons OH^- +$ [H^+ + CH_3COO^- ⇌ CH_3COOH] $CH_3COONa = Na^+ +$ [H^+ + CH_3COO^- ⇌ CH_3COOH]
离子间能否相互作用生成弱电解质	能
$c(H^+)$和$c(OH^-)$的相对大小	$c(H^+)\leqslant c(OH^-)$,呈碱性
理论解释	CH_3COO^-和H^+结合生成弱电解质CH_3COOH,使水的电离平衡向电离方向移动,使溶液中$c(H^+)\leqslant c(OH^-)$
总反应离子方程式	$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

二、盐类的水解

1.概念

在水溶液中,盐电离出来的离子与水电离出来的H^+或OH^-结合生成弱电解质的反应。

2.盐类水解反应的特征

可逆 → 水解反应是可逆反应
吸热 → 水解反应是酸碱中和反应的逆反应,反应吸热
微弱 → 水解程度很微弱

3.盐类水解的实质

(1)强酸弱碱盐:盐电离产生的阳离子与溶液中的OH^-结合生成弱碱,使溶液中的$c(H^+)\geqslant c(OH^-)$,溶液呈酸性。

(2)强碱弱酸盐:盐电离产生的阴离子与溶液中的H^+结合生成弱酸,使溶液中的$c(H^+)\leqslant c(OH^-)$,溶液呈碱性。

◇判一判

判断正误(正确的打“√”,错误的打“×”)。

(1)酸溶液显酸性,碱溶液显碱性,盐溶液显中性。(×)

(2)Na_2CO_3 溶液水解的实质是 Na^+ 与水电离出的 OH^- 结合生成了 NaOH。(×)

(3)盐类的水解反应能促进水的电离。(√)

三、盐类水解方程式的书写

一般形式:盐的弱碱阳离子 $+H_2O \rightleftharpoons$ 弱碱 $+H^+$;盐的弱酸阴离子 $+H_2O \rightleftharpoons$ 弱酸 $+OH^-$

一元强碱弱酸盐	如 CH_3COONa 溶液:$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$
一元强酸弱碱盐	如 NH_4Cl 溶液:$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$
多元弱酸强碱盐(正盐)	多元弱酸阴离子的水解是分步进行的,应分步书写,如 Na_2CO_3 溶液:$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$,$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$
多元弱酸的酸式盐	如 $NaHCO_3$ 溶液:$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$;$Na_2HPO_4$ 溶液:$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$,$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$
多元弱碱强酸盐	多元弱碱阳离子的水解也是分步进行的,但中学阶段不要求分步表示,如 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液:$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H^+$

◇写一写

写出下列物质发生水解反应的离子方程式,并指明水溶液的酸碱性:

(1)Na_2S:$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$、$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$;碱性。

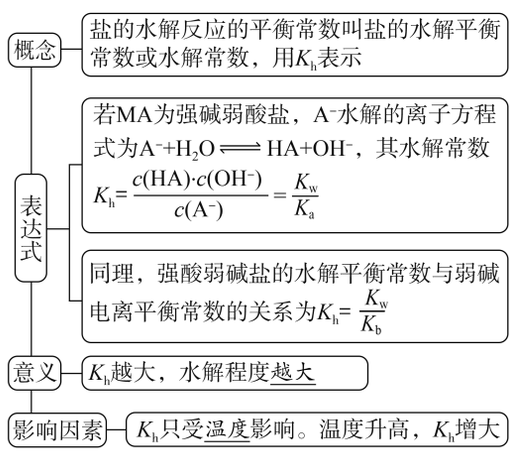
(2)$CuSO_4$:$Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + 2H^+$;酸性。

(3)CH_3COONa:$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$;碱性。

(4)$Fe_2(SO_4)_3$:$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$;酸性。

(5)NH_4NO_3:$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$;酸性。

四、盐的水解常数(K_h)



○ 任务型课堂 ○

任务1 掌握盐类水解方程式的书写

评价活动

1.在一定条件下发生下列反应,其中属于盐类水解反应的是(　　)

A.$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HClO$

B.$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$

C.$H^+ + HS^- = H_2S\uparrow$

D.$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$

B　**解析**:$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HClO$ 是氯气与水反应的离子方程式,故 A 不符合题意;$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$ 是铵根离子水解的离子方程式,故 B 符合题意;$HS^- + H^+ = H_2S\uparrow$ 是硫氢化物与酸反应生成硫化氢的离子方程式,故 C 不符合题意;$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$ 是碳酸氢根的电离方程式,故 D 不符合题意。

2.下列反应的离子方程式书写完全正确的是(　　)

A.Na_2CO_3 水解:$CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2O + CO_2\uparrow + 2OH^-$

B.$FeCl_3$ 水解:$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+$

C.NaHS 水解:$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$

D.NH_4Cl 水解:$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$

D　**解析**:CO_3^{2-} 的水解分两步进行:$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$、$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$,水解得到 H_2CO_3 的量非常少,故不会放出 CO_2 气体,A 错误;因为水解程度很小,所以水解反应都是可逆过程,反应产物的量很少,所以不能生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,其正确的离子方程式可以表示为 $Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$,B 错误;弱酸的酸式酸根离子在水溶液中存在水解平衡和电离平衡,水解显碱性,有 OH^- 生成;电离显酸性,有 H^+ 或 H_3O^+ 生成,所以 $HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$ 表示的是 HS^- 的电离,C 错误;NH_4^+ 水解显

酸性，有 H^+ 或 H_3O^+ 生成，D 正确。

3. 下列反应不属于水解反应或水解反应的化学方程式、离子方程式不正确的是　　（　　）

①$HCl+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$

②$AlCl_3+3H_2O \xlongequal{} Al(OH)_3+3HCl$

③$Na_2CO_3+2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3+2NaOH$

④碳酸氢钠溶液：$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$

⑤NH_4Cl 溶于 D_2O 中：$NH_4^+ + D_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot D_2O + H^+$

A.①②③④　　B.①②③

C.②③⑤　　D.全部

D　**解析**：氯化氢不能发生水解反应，①错误；氯化铝水解的方程式应用“$\rightleftharpoons$”连接，②错误；CO_3^{2-} 应分步水解，③错误；HCO_3^- 的水解方程式为 $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$，④错误；$NH_4Cl$ 溶于 D_2O 中水解的离子方程式为 $NH_4^+ + D_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot DHO + D^+$，⑤错误。

任务2 盐类水解的规律

探究活动

Na_2CO_3 又称为纯碱，广泛应用于化工、冶金、纺织等工业领域中。患有胃病的人在做胃部手术之后常常会觉得反酸，这是因为做手术之后，胃内的环境发生了改变，导致分泌的胃酸上涌。一些抗酸药中含有碳酸氢钠（俗称“小苏打”），可缓解反酸。

活动1　Na_2CO_3 溶液呈碱性的原因是什么？

提示：$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^-$、$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3$。

活动2　$NaHCO_3$ 为酸式盐，HCO_3^- 既发生电离又发生水解，但水解程度大于电离程度，$NaHCO_3$ 溶液呈酸性还是碱性？

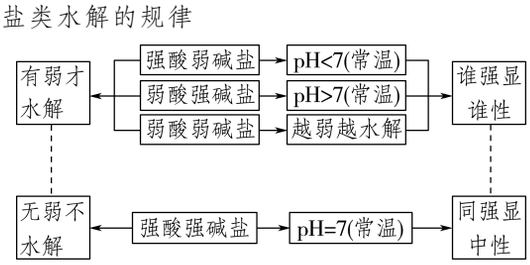
提示：在 $NaHCO_3$ 溶液中存在电离平衡：$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$，水解平衡：$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$，由于 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度，则 $NaHCO_3$ 溶液呈碱性。

活动3　$NaHCO_3$、Na_2CO_3 同样为盐，试比较二者同浓度溶液的碱性强弱。

提示：Na_2CO_3 溶液碱性更强。因为 CO_3^{2-} 的水解程度大于 HCO_3^-。

【任务总结】

（1）盐类水解的规律



（2）酸式盐溶液的酸碱性

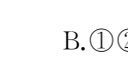
①只电离不水解（如 $NaHSO_4$）的显酸性。

②电离程度大于水解程度（如 $NaHSO_3$、NaH_2PO_4）的显酸性。

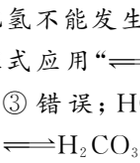
③水解程度大于电离程度（如 $NaHCO_3$、NaHS）的显碱性。

评价活动

1. 对 H_2O 的电离平衡不产生影响的粒子是　　（　　）

A. 

B.

C. 

D. $_{26}X^{3+}$

B　**解析**：H_2S 为酸，电离出 H^+ 会抑制水的电离，A 不符合题意；图示为 Cl^- 的结构示意图，Cl^- 不会影响水的电离平衡，B 符合题意；CH_3COO^- 为弱酸酸根离子，水解促进水的电离，C 不符合题意；图示为 26 号铁元素形成的 Fe^{3+}，Fe^{3+} 水解促进水的电离，D 不符合题意。

2. 常温下，0.1 mol·L^{-1} 的 NH_4CN 溶液的 pH 为 9.32。据此判断，下列说法错误的是　　（　　）

A.该溶液能使甲基橙试剂变黄

B.常温下，$NH_3 \cdot H_2O$ 是比 HCN 更弱的电解质

C.上述溶液中 CN^- 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度

D.常温下，0.1 mol·L^{-1} NaCN 溶液中，CN^- 的水解程度小于上述溶液中 CN^- 的水解程度

B　**解析**：常温下，该溶液呈碱性，能使甲基橙试剂变黄，A 正确；HCN 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 均是弱电解质，0.1 mol·L^{-1} 的 NH_4CN 溶液呈碱性，说明 CN^- 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度，由越弱越水解可知，$NH_3 \cdot H_2O$ 是比 HCN 强的电解质，B 错误，C 正确；CN^-、NH_4^+ 相互促进水解，故 0.1 mol·L^{-1} NaCN 溶液中 CN^- 的水解程度小于同浓度 NH_4CN 溶液中 CN^- 的水解程度，D 正确。

3. 一定温度下，下列关于 $NaHSO_3$ 溶液（不考虑空气的溶解）的相关事实，能够证明 H_2SO_3 为弱酸的是　　（　　）

A.溶液中存在 SO_3^{2-}

B.与等物质的量的 NaOH 恰好中和

C.溶液中存在不止一种分子

D.溶液的 pH＜7

C　**解析**：HSO_3^- 电离生成 SO_3^{2-}，不能证明 H_2SO_3

为弱酸，A 错误；不管 H_2SO_3 是弱酸还是强酸，$NaHSO_3$ 都能与等物质的量的 NaOH 恰好中和，B 错误；溶液中存在 H_2SO_3、H_2O 两种分子，说明 HSO_3^- 部分水解生成 H_2SO_3，则 H_2SO_3 为弱酸，C 正确；$NaHSO_3$ 溶液的 pH<7，温度未知，无法判断 $NaHSO_3$ 溶液的酸碱性，所以不能说明 H_2SO_3 为弱酸，D 错误。

任务3 学会计算盐的水解常数

评价活动

1. 常温下，H_2SO_3 的电离平衡常数 $K_{a1}=1.4\times10^{-2}$，$K_{a2}=6.0\times10^{-8}$。用 NaOH 溶液吸收 SO_2 得到 pH=9 的 Na_2SO_3 溶液。下列说法错误的是（　　）

A.吸收过程中水的电离平衡向右移动

B.溶液中 $\dfrac{c(SO_3^{2-})}{c(HSO_3^-)}=60$

C.$NaHSO_3$ 的水解平衡常数 $K_h\approx7.1\times10^{-13}$

D.$NaHSO_3$ 的水溶液 pH>7

D　**解析**：NaOH 电离出的 OH^- 抑制水的电离，Na_2SO_3 电离出的 SO_3^{2-} 水解促进水的电离，吸收过程中水的电离平衡向右移动，A 正确；SO_3^{2-} 发生水解：$SO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HSO_3^-+OH^-$，$K_{h1}=\dfrac{c(HSO_3^-)\cdot c(OH^-)}{c(SO_3^{2-})}=\dfrac{K_w}{K_{a2}}=\dfrac{1\times10^{-14}}{6.0\times10^{-8}}$，pH=9 的 Na_2SO_3 溶液中，$c(OH^-)=10^{-5}$ mol·L^{-1}，则 $\dfrac{c(SO_3^{2-})}{c(HSO_3^-)}=\dfrac{c(OH^-)}{K_{h1}}=\dfrac{10^{-5}}{\frac{10^{-14}}{6.0\times10^{-8}}}=60$，B 正确；$NaHSO_3$ 的水解平衡常数 $K_h=\dfrac{K_w}{K_{a1}}=\dfrac{1\times10^{-14}}{1.4\times10^{-2}}\approx7.1\times10^{-13}$，C 正确；$NaHSO_3$ 的水解平衡常数 $K_h\approx7.1\times10^{-13}$，$HSO_3^-$ 的电离平衡常数 $K_{a2}=6.0\times10^{-8}$，HSO_3^- 的电离程度大于其水解程度，$NaHSO_3$ 溶液显酸性，pH<7，D 错误。

2. 已知常温下，CN^- 的水解常数 $K_h=1.6\times10^{-5}$。该温度下，将浓度均为 0.1 mol·L^{-1} 的 HCN 溶液和 NaCN 溶液等体积混合。下列说法正确的是（　　）

A.混合溶液的 pH<7

B.混合溶液中水的电离程度小于纯水的电离程度

C.混合溶液中 $c(CN^-)>c(Na^+)>c(HCN)>c(OH^-)>c(H^+)$

D.若 c mol·L^{-1} 盐酸与 0.6 mol·L^{-1} NaCN 溶液等体积混合后溶液呈中性，则 $c=\dfrac{4.8}{8.05}$

D　**解析**：CN^- 的水解常数 $K_h=1.6\times10^{-5}$，则 HCN 的电离常数 $K_a=\dfrac{K_w}{K_h}=\dfrac{1\times10^{-14}}{1.6\times10^{-5}}=6.25\times10^{-10}$，$K_h>K_a$，$CN^-$ 的水解程度大于 HCN 的电离程度，等物质的量浓度的 HCN 溶液和 NaCN 溶液等体积混合，溶液显碱性，pH>7，混合溶液中水的电离程度大于纯水的电离程度，A、B 错误；CN^- 的水解程度大于 HCN 的电离程度，所以 $c(HCN)>c(Na^+)>c(CN^-)$，C 错误；c mol·L^{-1} 盐酸与 0.6 mol·L^{-1} NaCN 溶液等体积混合后，溶液中存在电荷守恒：$c(H^+)+c(Na^+)=c(OH^-)+c(CN^-)+c(Cl^-)$，溶液显中性，所以 $c(CN^-)=c(Na^+)-c(Cl^-)=\dfrac{0.6-c}{2}$ mol·L^{-1}，溶液中还存在元素守恒：$c(HCN)+c(CN^-)=c(Na^+)$，所以 $c(HCN)=c(Na^+)-c(CN^-)=c(Cl^-)=\dfrac{c}{2}$ mol·L^{-1}，所以 $K_h=\dfrac{c(HCN)\cdot c(OH^-)}{c(CN^-)}=\dfrac{\frac{c}{2}\times10^{-7}}{\frac{0.6-c}{2}}=1.6\times10^{-5}$，解得 $c=\dfrac{4.8}{8.05}$，D 正确。

3. 磷酸是三元弱酸，常温下各级电离常数分别是 $K_{a1}=6.9\times10^{-3}$，$K_{a2}=6.2\times10^{-8}$，$K_{a3}=4.8\times10^{-13}$。请回答下列问题：

(1)常温下同浓度①Na_3PO_4 溶液、②Na_2HPO_4 溶液、③NaH_2PO_4 溶液的 pH 由小到大的顺序是_____（填序号）。

(2)常温下，NaH_2PO_4 的水溶液 pH_____（填“>”“<”或“=”）7。

(3)常温下，Na_2HPO_4 的水溶液呈_____（填“酸”“碱”或“中”）性，用 K_a 与 K_h 的相对大小说明判断理由：_____。

解析：(1)三种溶液中 Na_3PO_4 水解程度最大，碱性最强。(2) NaH_2PO_4 的水解常数 $K_h=\dfrac{c(H_3PO_4)\cdot c(OH^-)}{c(H_2PO_4^-)}=\dfrac{K_w}{K_{a1}}=\dfrac{1.0\times10^{-14}}{6.9\times10^{-3}}\approx1.4\times10^{-12}$，$K_{a2}>K_h$，即 $H_2PO_4^-$ 的电离程度大于其水解程度，故 NaH_2PO_4 的水溶液 pH<7。

答案：(1)③<②<①　(2)<　(3)碱　Na_2HPO_4 的水解常数 $K_h=\dfrac{c(H_2PO_4^-)\cdot c(OH^-)}{c(HPO_4^{2-})}=\dfrac{K_w}{K_{a2}}=\dfrac{1.0\times10^{-14}}{6.2\times10^{-8}}\approx1.6\times10^{-7}$，$K_h>K_{a3}$，即 HPO_4^{2-} 的水解程度大于其电离程度，因而 Na_2HPO_4 的水溶液

显碱性

【任务总结】

常温时，对于一元弱酸 HA，当 $K_a>1.0\times10^{-7}$ 时，$K_h<1.0\times10^{-7}$，此时将等物质的量浓度的 HA 溶液与 NaA 溶液等体积混合，HA 的电离程度大于 A^- 的水解程度，溶液呈酸性；当 $K_a<1.0\times10^{-7}$ 时，$K_h>1.0\times10^{-7}$，A^- 的水解程度大于 HA 的电离程度，溶液呈碱性。

课后素养评价（十八）　盐类的水解　盐的水解常数(K_h)

建议用时：30分钟

基础巩固

1.下列关于盐溶液呈酸性或碱性的说法错误的是（　　）

A.盐溶液呈酸性或碱性的原因是破坏了水的电离平衡

B. NH_4Cl 溶液呈酸性是由于溶液中 $c(H^+)>c(OH^-)$

C.在 CH_3COONa 溶液中，由水电离的 $c(OH^-)\neq c(H^+)$

D.水电离出的 OH^-（或 H^+）与盐溶液中弱碱阳离子（或弱酸阴离子）结合，造成盐溶液呈酸性（或碱性）

C　**解析**：盐溶液呈酸性或碱性的原因是破坏了水的电离平衡，使溶液中 $c(H^+)\neq c(OH^-)$，故 A 项正确；溶液显酸性则一定有 $c(H^+)>c(OH^-)$，故 B 项正确；根据水的电离方程式：$H_2O\rightleftharpoons H^++OH^-$，水在任何溶液中电离出的 $c(OH^-)=c(H^+)$，在 CH_3COONa 溶液中，由于 CH_3COO^- 发生水解生成了弱电解质 CH_3COOH，使得 $c(OH^-)>c(H^+)$，故 C 项错误；水电离出的 OH^-（或 H^+）与盐溶液中弱碱阳离子（或弱酸阴离子）结合生成弱电解质，是盐溶液呈现酸性（或碱性）的原因，故 D 项正确。

2.下列水解方程式书写正确的是（　　）

A. $HCl+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++Cl^-$

B. $Cu^{2+}+2H_2O\rightleftharpoons Cu(OH)_2+2H^+$

C. $CO_3^{2-}+2H_2O\rightleftharpoons H_2CO_3+2OH^-$

D. $CaO+H_2O=\!=\!=Ca^{2+}+2OH^-$

B　**解析**：HCl 为强酸，电离产生的 H^+ 与 H_2O 作用形成 H_3O^+，并非发生水解反应，A 不正确；Cu^{2+} 与水电离产生的 OH^- 结合生成弱碱 $Cu(OH)_2$，从而促进水电离，最终生成 $Cu(OH)_2$ 和 H^+，B 正确；碳酸为二元弱酸，CO_3^{2-} 水解分步进行，C 不正确；CaO 与水化合生成 $Ca(OH)_2$，D 不正确。

3.下列说法正确的是（　　）

A. $Al(OH)_3$ 水解反应的离子方程式：$Al(OH)_3+H_2O\rightleftharpoons[Al(OH)_4]^-+H^+$

B.向滴有酚酞的 Na_2CO_3 溶液中加入 $CaCl_2$ 溶液，可以证明存在 CO_3^{2-} 的水解平衡

C.向沸水中加入饱和 $FeCl_3$ 溶液制备胶体：$FeCl_3+3H_2O\rightleftharpoons Fe(OH)_3\downarrow+3HCl$

D.泡沫灭火器工作原理：$Al^{3+}+3HCO_3^-\rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$

B　**解析**：该离子方程式表示 $Al(OH)_3$ 的酸式电离，而非水解反应，A 不符合题意。Na_2CO_3 溶液中 CO_3^{2-} 水解显碱性（$CO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HCO_3^-+OH^-$），酚酞变红；加入 $CaCl_2$ 溶液后，Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 生成 $CaCO_3$ 沉淀，降低 CO_3^{2-} 的浓度，使水解平衡左移，OH^- 浓度减小，溶液褪色，证明存在 CO_3^{2-} 的水解平衡，B 符合题意。制备 $Fe(OH)_3$ 胶体时，反应为 $Fe^{3+}+3H_2O\xlongequal{\triangle}Fe(OH)_3$（胶体）$+3H^+$，得到胶体而非沉淀，不应写“↓”，C 不符合题意。泡沫灭火器中发生的反应为 $Al^{3+}+3HCO_3^-=\!=\!=Al(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$，水解相互促进，反应进行彻底，不可逆，使用“$\rightleftharpoons$”不恰当，D 不符合题意。

4.现有 S^{2-}、SO_3^{2-}、NH_4^+、Al^{3+}、HPO_4^{2-}、Na^+、SO_4^{2-}、Fe^{3+}、HCO_3^-、Cl^-。请按要求填空：

(1)在水溶液中，水解后溶液呈碱性的离子是_____。

(2)在水溶液中，水解后溶液呈酸性的离子是_____。

(3)既能在酸性较强的溶液中大量存在，又能在碱性较强的溶液中大量存在的离子有_____。

(4)既不能在酸性较强的溶液中大量存在，也不能在碱性较强的溶液中大量存在的离子有_____。

解析：(1)弱酸根离子水解后溶液呈碱性，部分酸式酸根离子的水解程度大于电离程度，其水溶液也呈碱性。(2)NH_4^+、Al^{3+}、Fe^{3+} 属于弱碱阳离子，水解后溶液呈酸性。(3)Na^+ 是强碱的阳离子，Cl^- 和 SO_4^{2-} 是强酸的阴离子，它们既能在强酸性溶液中存在，又能在强碱性溶液中存在。(4)HPO_4^{2-}、

HCO_3^- 既能与强酸反应，又能与强碱反应。

答案：(1)S^{2-}、SO_3^{2-}、HPO_4^{2-}、HCO_3^-　(2)NH_4^+、Al^{3+}、Fe^{3+}　(3)Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}

(4)HPO_4^{2-}、HCO_3^-

5.利用以下数据分析室温下下列溶液的酸碱性及其原因。

H_2CO_3：$K_{a1}=4.5\times10^{-7}$，$K_{a2}=4.7\times10^{-11}$；

H_2SO_3：$K_{a1}=1.4\times10^{-2}$，$K_{a2}=6.0\times10^{-8}$。

(1)$NaHCO_3$ 溶液显_____(填“酸”“中”或“碱”)性，原因是(从水解程度和电离程度的相对大小进行分析)_____。

(2)$NaHSO_3$ 溶液显_____(填“酸”“中”或“碱”)性，原因是(从水解程度和电离程度的相对大小进行分析)_____。

解析：(1)HCO_3^- 的水解方程式为 $HCO_3^-+H_2O\rightleftharpoons H_2CO_3+OH^-$，$K_h(HCO_3^-)=\dfrac{c(H_2CO_3)\cdot c(OH^-)}{c(HCO_3^-)}=\dfrac{c(H_2CO_3)\cdot c(OH^-)\cdot c(H^-)}{c(HCO_3^-)\cdot c(H^-)}=\dfrac{K_w}{K_{a1}(H_2CO_3)}=\dfrac{1\times10^{-14}}{4.5\times10^{-7}}\approx2.22\times10^{-8}$，则 $K_h(HCO_3^-)>K_{a2}(H_2CO_3)$，因此 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度，溶液呈碱性。(2)HSO_3^- 的水解方程式为 $HSO_3^-+H_2O\rightleftharpoons H_2SO_3+OH^-$，$K_h(HSO_3^-)=\dfrac{c(H_2SO_3)\cdot c(OH^-)}{c(HSO_3^-)}=\dfrac{c(H_2SO_3)\cdot c(OH^-)\cdot c(H^+)}{c(HSO_3^-)\cdot c(H^+)}=\dfrac{K_w}{K_{a1}(H_2SO_3)}=\dfrac{1\times10^{-14}}{1.4\times10^{-2}}\approx7.14\times10^{-13}$，则 $K_h(HSO_3^-)<K_{a2}(H_2SO_3)$，$HSO_3^-$ 的电离程度大于其水解程度，溶液呈酸性。

答案：(1)碱　$K_h(HCO_3^-)=\dfrac{c(H_2CO_3)\cdot c(OH^-)}{c(HCO_3^-)}=\dfrac{c(H_2CO_3)\cdot c(OH^-)\cdot c(H^+)}{c(HCO_3^-)\cdot c(H^+)}=\dfrac{K_w}{K_{a1}(H_2CO_3)}=\dfrac{1\times10^{-14}}{4.5\times10^{-7}}\approx2.22\times10^{-8}$，则 $K_h(HCO_3^-)>K_{a2}(H_2CO_3)$，因此 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度，溶液呈碱性

(2)酸　$K_h(HSO_3^-)=\dfrac{c(H_2SO_3)\cdot c(OH^-)}{c(HSO_3^-)}=\dfrac{c(H_2SO_3)\cdot c(OH^-)\cdot c(H^+)}{c(HSO_3^-)\cdot c(H^+)}=\dfrac{K_w}{K_{a1}(H_2SO_3)}=\dfrac{1\times10^{-14}}{1.4\times10^{-2}}\approx7.14\times10^{-13}$，则 $K_h(HSO_3^-)<K_{a2}(H_2SO_3)$，$HSO_3^-$ 的电离程度大于其水解程度，溶液呈酸性

拓展提高

6.常温下，下列说法正确的是　(　　)

A.pH=5 的氯化铵溶液中由水电离出的 $c(H^+)=1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$

B.$5.0\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$ KHA 溶液的 pH=3.75，该溶液中 $c(A^{2-})<c(H_2A)$

C.pH 均为 11 的氨水和 NaOH 溶液，由水电离产生的 $c(H^+)$ 后者更大

D.将 pH=3 的醋酸溶液加水稀释 100 倍，pH 变为 5

A　**解析**：A 项，铵根离子水解促进水的电离，故 pH=5 的氯化铵溶液，由水电离出的 $c(H^+)=1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，正确；B 项，KHA 溶液显酸性，说明 HA^- 的电离程度大于水解程度，则该溶液中 $c(A^{2-})>c(H_2A)$，错误；C 项，pH 均为 11 的氨水和 NaOH 溶液中 $c(OH^-)$ 相同，则两者对水电离的抑制作用相同，由水电离产生的 $c(H^+)$ 相同，错误；D 项，醋酸为弱酸，加水稀释促进其电离，则将 pH=3 的醋酸溶液加水稀释 100 倍，pH 小于 5，错误。

7.根据所学知识回答下列问题：

(1)下列方法中，可以使 $0.10\ mol\cdot L^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液中 $\dfrac{c(H^+)}{c(CH_3COOH)}$ 增大的是_____(填字母序号)。

a.加水稀释

b.加入少量 CH_3COONa 固体

c.加少量烧碱溶液

(2)碳酸钠溶液呈碱性的原因是_____(用离子方程式表示)。

(3)25 ℃下，有浓度均为 $0.1\ mol\cdot L^{-1}$ 的三种溶液：a.$NaHC_2O_4$；b.NaClO；c.CH_3COONa。

已知 25 ℃时酸的电离常数如表所示。

酸	K_a
$H_2C_2O_4$	$K_{a1}=5.4\times10^{-2}$ $K_{a2}=5.3\times10^{-5}$
HClO	$K_a=4.0\times10^{-8}$
CH_3COOH	$K_a=1.75\times10^{-5}$

①25 ℃时，相同浓度的 CH_3COO^-、$C_2O_4^{2-}$、ClO^- 结合 H^+ 的能力由强到弱的顺序为_____。

②$NaHC_2O_4$ 溶液呈_____（填“酸性”“碱性”或“中性”）。

解析：（1）醋酸电离平衡常数 $K_a=\frac{c(H^+)c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}$，变形得 $\frac{c(H^+)}{c(CH_3COOH)}=\frac{K_a}{c(CH_3COO^-)}$，温度不变 K_a 不变，该比值与 $c(CH_3COO^-)$ 成反比。加水稀释，电离平衡右移，但 $c(CH_3COO^-)$ 减小，比值增大，a 正确；加 CH_3COONa 固体，$c(CH_3COO^-)$ 增大，比值减小，b 错误；加烧碱，OH^- 消耗 H^+ 促进醋酸电离，$c(CH_3COO^-)$ 增大，比值减小，c 错误。

（2）碳酸钠是强碱弱酸盐，碳酸根离子水解使溶液显碱性。

（3）弱酸电离常数越小，酸性越弱，对应酸根离子结合 H^+ 能力越强。由题给数据得酸性：$HC_2O_4^->CH_3COOH>HClO$，因此结合 H^+ 能力强弱顺序为 $ClO^->CH_3COO^->C_2O_4^{2-}$；$HC_2O_4^-$ 的电离常数 $K_{a2}=5.3\times10^{-5}$，水解常数 $K_h=\frac{K_w}{K_{a1}}\approx1.9\times10^{-13}$，电离常数远大于水解常数，因此溶液显酸性。

答案：(1)a

(2)$CO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HCO_3^-+OH^-$、$HCO_3^-+H_2O\rightleftharpoons H_2CO_3+OH^-$

(3)①$ClO^->CH_3COO^->C_2O_4^{2-}$　②酸性

创新应用

8.(1)泡沫灭火器内装有 $NaHCO_3$ 饱和溶液，该溶液呈碱性的原因是_____

_____

_____

（用离子方程式表示）；灭火器内另一容器中装有 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液，该溶液呈酸性的原因是_____

_____

（用离子方程式表示）；当意外失火时，将泡沫灭火器倒过来摇动即可使药液混合，喷出大量的白色泡沫，阻止火势蔓延，其相关反应的离子方程式为_____

_____。

(2)25 ℃时，$H_2SO_3\rightleftharpoons HSO_3^-+H^+$ 的电离常数 $K_a=1.4\times10^{-2}$，则该温度下 $NaHSO_3$ 的水解常数 $K_h=$_____，若向 $NaHSO_3$ 溶液中加入少量的 I_2，则溶液中 $\frac{c(H_2SO_3)}{c(HSO_3^-)}$ 将_____（填“增大”“减小”或“不变”）。

(3)在室温下，0.175 mol·L^{-1} 醋酸钠溶液的 pH 约为_____[已知醋酸根离子的水解常数 $K_h=\frac{K_w}{K_a(CH_3COOH)}$，$K_a(CH_3COOH)=1.75\times10^{-5}$]。

解析：(1)碳酸氢钠溶液中碳酸氢根离子的水解程度大于其电离程度，溶液显碱性，水解的离子方程式为 $HCO_3^-+H_2O\rightleftharpoons H_2CO_3+OH^-$；硫酸铝是强酸弱碱盐，$Al^{3+}$ 水解使溶液中氢离子浓度大于氢氧根离子浓度，则其溶液呈酸性，水解的离子方程式为 $Al^{3+}+3H_2O\rightleftharpoons Al(OH)_3+3H^+$；碳酸氢钠和硫酸铝在水溶液中能相互促进水解，生成二氧化碳和氢氧化铝，反应的离子方程式为 $3HCO_3^-+Al^{3+}=\!=\!=Al(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$。(2)$NaHSO_3$ 的水解常数 $K_h=\frac{c(H_2SO_3)\cdot c(OH^-)}{c(HSO_3^-)}=\frac{c(H_2SO_3)\cdot c(OH^-)\cdot c(H^+)}{c(HSO_3^-)\cdot c(H^+)}=\frac{K_w}{K_a}=\frac{1\times10^{-14}}{1.4\times10^{-2}}\approx7.1\times10^{-13}$。由 $K_h=\frac{c(H_2SO_3)\cdot c(OH^-)}{c(HSO_3^-)}$ 得 $\frac{c(H_2SO_3)}{c(HSO_3^-)}=\frac{K_h}{c(OH^-)}$，加入 I_2 后，HSO_3^- 被氧化为 H_2SO_4，$c(H^+)$ 增大，$c(OH^-)$ 减小，K_h 不变，所以 $\frac{c(H_2SO_3)}{c(HSO_3^-)}$ 增大。(3)醋酸根离子的水解常数 $K_h=\frac{K_w}{K_a(CH_3COOH)}=\frac{c(CH_3COOH)\cdot c(OH^-)}{c(CH_3COO^-)}=\frac{c^2(OH^-)}{c(CH_3COO^-)}$，则 $\frac{1\times10^{-14}}{1.75\times10^{-5}}\approx\frac{c^2(OH^-)}{0.175}$，得 $c(OH^-)=10^{-5}$ mol·L^{-1}，pH=9。

答案：(1)$HCO_3^-+H_2O\rightleftharpoons H_2CO_3+OH^-$

$Al^{3+}+3H_2O\rightleftharpoons Al(OH)_3+3H^+$　$3HCO_3^-+Al^{3+}=\!=\!=Al(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$

(2)7.1×10^{-13}　增大　(3)9

第2课时　影响盐类水解的主要因素　盐类水解的应用

学习任务目标

1.能运用化学平衡原理分析盐类水解的影响因素。
2.结合真实情境中的应用实例，了解盐类水解在生产、生活中的应用。
3.能综合运用电离平衡和水解平衡原理，判断溶液中粒子浓度的大小关系，分析和解决生产、生活中有关电解质溶液的实际问题。

○ 问题式预习 ○

一、影响盐类水解的主要因素

1.实验探究反应条件对盐类水解程度的影响

[以 $FeCl_3$ 水解反应：$Fe^{3+}+3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3+3H^+$ 为例]

影响因素	实验步骤	实验现象	解释
盐的浓度	加入 $FeCl_3$ 固体，再测溶液的 pH	溶液颜色变深，溶液的 pH 变小	加入 $FeCl_3$ 固体，$c(Fe^{3+})$ 增大，水解平衡向正反应方向移动
溶液的酸碱度	加盐酸后，测溶液的 pH	溶液颜色变浅，溶液的 pH 变小	加入盐酸，$c(H^+)$ 增大，水解平衡向逆反应方向移动，但 $c(H^+)$ 仍比原平衡中 $c(H^+)$ 大
	加入少量 NaOH 溶液	产生红褐色沉淀	加入氢氧化钠后，OH^- 消耗 H^+，$c(H^+)$ 减小，水解平衡向正反应方向移动
温度	升高温度	溶液颜色变深	升高温度，水解平衡正向移动

2.盐类水解的影响因素

(1)温度：盐的水解是吸热反应，因此升高温度，水解程度增大。可归纳为“越热越水解”。

(2)浓度：盐的浓度越大，水解程度越小。可归纳为“越稀越水解”。

(3)酸碱性：向盐溶液中加入酸，能抑制阳离子水解，促进阴离子水解；向盐溶液中加入碱，能抑制阴离子水解，促进阳离子水解。

(4)加入可水解的盐：同性抑制，异性促进。

二、盐类水解在生产、生活中的应用

1.作净水剂

铝盐、铁盐等部分盐类水解生成胶体，有较强的吸附性，常用作净水剂。例如，明矾水解的离子方程式为 $Al^{3+}+3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(胶体)+3H^+$。

2.热纯碱溶液去油污

加热促进 CO_3^{2-} 的水解，溶液碱性增强，去污能力增强。

纯碱水解的离子方程式为 $CO_3^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-+OH^-$。

3.盐溶液的配制和保存

配制、保存 $SnCl_2$ 或 $FeCl_3$ 等易水解的盐溶液时，加入少量盐酸的目的是抑制 Sn^{2+} 或 Fe^{3+} 水解。

贮存 Na_2CO_3 溶液不能用磨口玻璃塞。

4.制备无机化合物

如用 $TiCl_4$ 制备 TiO_2：

$TiCl_4+(x+2)H_2O(过量) \xlongequal{\triangle} TiO_2\cdot xH_2O\downarrow+4HCl$；$TiO_2\cdot xH_2O \xlongequal{高温} TiO_2+xH_2O$。

○ 任务型课堂 ○

任务1 影响盐类水解的主要因素

评价活动

1.下列说法错误的是　(　　)

A.常温下，NaCN 溶液呈碱性，说明 HCN 是弱酸

B.常温下，0.1 mol·L^{-1} 的 CH_3COONa 溶液中加入少量 NaOH 固体，溶液的 pH 增大

C.0.1 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ 溶液中 $c(H_2CO_3)+c(HCO_3^-)=0.1$ mol·L^{-1}

D.若氨水和盐酸混合后的溶液呈中性，则混合后的溶液中 $c(NH_4^+)=c(Cl^-)$

C　**解析**：常温下，NaCN 水解使溶液显碱性，说明 HCN 是弱酸，A 正确；常温下，0.1 mol·L^{-1} 的 CH_3COONa 溶液中加入少量 NaOH 固体，溶液的 pH 增大，B 正确；根据元素守恒可知，0.1 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ 溶液中 $c(H_2CO_3)+c(HCO_3^-)+$

$c(CO_3^{2-})=0.1\ mol\cdot L^{-1}$，C 错误；若氨水和盐酸混合后的溶液呈中性，则 $c(H^+)=c(OH^-)$，根据电荷守恒可知，混合后的溶液中 $c(NH_4^+)=c(Cl^-)$，D 正确。

2. 在一定条件下，Na_2CO_3 溶液存在水解平衡：$CO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HCO_3^-+OH^-$。下列说法正确的是（　　）

A. 稀释溶液，各物质浓度均减小，平衡不移动

B. 通入 CO_2，平衡向正反应方向移动

C. 升高温度，$\frac{c(HCO_3^-)}{c(CO_3^{2-})}$ 减小

D. 加入 NaOH 固体，溶液 pH 减小

B　**解析**：稀释溶液，$c(CO_3^{2-})$、$c(HCO_3^-)$、$c(OH^-)$ 均减小，$c(H^+)$ 增大，平衡正向移动，A 不正确；通入 CO_2，发生反应：$CO_2+OH^-=\!=\!=HCO_3^-$，OH^- 的浓度降低，平衡向正反应方向移动，B 正确；水解吸热，升高温度，平衡正向移动，$\frac{c(HCO_3^-)}{c(CO_3^{2-})}$ 增大，C 不正确；加入 NaOH 固体，$c(OH^-)$ 增大，溶液 pH 增大，D 不正确。

3. 测定 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ Na_2SO_3 溶液先升温再降温过程中的 pH，数据如下所示。

时刻	①	②	③	④
温度/℃	25	30	40	25
pH	9.66	9.52	9.37	9.25

实验过程中，取①、④时刻的溶液，加入盐酸酸化的 $BaCl_2$ 溶液做对比实验，④时刻的溶液产生白色沉淀多。下列说法不正确的是（　　）

A. Na_2SO_3 溶液中存在水解平衡：$SO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HSO_3^-+OH^-$

B. ④时刻的溶液的 pH 与①时刻的溶液不同，是由于 SO_3^{2-} 浓度减小造成的

C. ①→③的过程中，温度和浓度对水解平衡移动方向的影响一致

D. ①时刻的溶液与④时刻的溶液的 K_w 值相等

C　**解析**：Na_2SO_3 属于强碱弱酸盐，溶液中存在水解平衡：$SO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HSO_3^-+OH^-$，A 正确；④的 pH 与①不同，是由于 SO_3^{2-} 被 O_2 氧化生成 SO_4^{2-}，浓度减小，水解平衡左移，OH^- 浓度减小，B 正确；水解反应为吸热反应，升高温度，水解平衡右移，pH 应当升高，而①→③的过程中 pH 下降，说明温度和浓度对水解平衡移动方向的影响不一致，C 错误；离子积常数 K_w 值只受温度影响，①与④的温度相同，故 K_w 值相等，D 正确。

任务 2 盐类水解的应用

探究活动

泡沫灭火器的外壳是由铁皮制成的，内装碳酸氢钠与发泡剂的混合溶液，另有一玻璃瓶内胆，装有硫酸铝水溶液。使用时将筒身颠倒过来，碳酸氢钠和硫酸铝两溶液混合后发生化学作用，产生二氧化碳气体泡沫。

活动 1　灭火器中装有 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液与 $NaHCO_3$ 溶液，使用时要将两者混合，那么它的工作原理是什么？

提示：将 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液与 $NaHCO_3$ 溶液混合，Al^{3+}、HCO_3^- 相互促进水解，$Al^{3+}+3HCO_3^-=\!=\!=Al(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$，产生的 CO_2 有灭火作用，$Al(OH)_3$ 有阻燃作用。

活动 2　将灭火器中 $NaHCO_3$ 溶液换为 Na_2CO_3 溶液，效果会如何？

提示：$NaHCO_3$ 溶液换为 Na_2CO_3 溶液，反应的离子方程式为 $2Al^{3+}+3CO_3^{2-}+3H_2O=\!=\!=2Al(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$，产生相同体积 CO_2 消耗的 $Al_2(SO_4)_3$ 多，且反应速率慢。

评价活动

1. 下列过程与水解反应无关的是（　　）

A. 用热的纯碱溶液去除油脂

B. 重油在高温、高压和催化剂作用下转化为小分子烃

C. 蛋白质在酶的作用下转化为氨基酸

D. 向沸水中滴入饱和 $FeCl_3$ 溶液制备 $Fe(OH)_3$ 胶体

B　**解析**：热的纯碱溶液因 CO_3^{2-} 水解而显碱性，油脂在碱性条件下能水解，可用热的纯碱溶液去除油脂，A 不符合题意；重油在高温、高压和催化剂作用下发生裂化或裂解反应生成小分子烃，与水解反应无关，B 符合题意；蛋白质在酶的作用下可以发生水解反应生成氨基酸，C 不符合题意；Fe^{3+} 能发生水解反应生成 $Fe(OH)_3$，加热能增大 Fe^{3+} 的水解程度，D 不符合题意。

2. 下列实例与盐类水解无关的是（　　）

A. 用热的纯碱溶液清洗油污

B. 用氯化铵和消石灰制备氨气

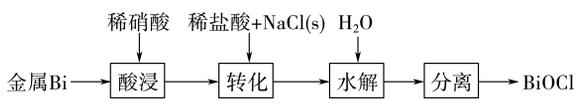
C. 焊接金属时，可用 NH_4Cl 溶液除去金属表面的铁锈

D. 草木灰不宜与铵态氮肥混合使用

B　**解析**：油脂在碱性溶液中会发生水解，纯碱

(Na_2CO_3)水解生成碱性溶液，加热促进水解，增强去油污能力，与盐类水解有关，A不符合题意；氯化铵与消石灰[$Ca(OH)_2$]共热生成氨气，属于固体间复分解反应，直接生成NH_3，与盐类水解无关，B符合题意；NH_4Cl水解产生酸性溶液，溶解铁锈(Fe_2O_3)，与盐类水解有关，C不符合题意；草木灰(K_2CO_3)水解呈碱性，促使铵态氮肥(NH_4^+)水解生成NH_3而挥发，与盐类水解有关，D不符合题意。

3. BiOCl是一种具有珍珠光泽的材料，利用金属Bi制备BiOCl的工艺流程如图所示：



下列说法错误的是（　　）

A.酸浸工序中分次加入稀硝酸可降低反应剧烈程度

B.转化工序中加入稀盐酸可抑制$BiONO_3$的生成

C.水解工序中加入少量$CH_3COONa(s)$可提高Bi^{3+}水解程度

D.水解工序中加入少量$NH_4NO_3(s)$有利于BiOCl的生成

D　**解析**：硝酸为强氧化剂，可与金属铋反应，酸浸工序中分次加入稀硝酸，反应物硝酸的用量减少，可降低反应剧烈程度，A正确；金属铋与硝酸反应生成的硝酸铋会发生水解反应生成$BiONO_3$，水解的离子方程式为$Bi^{3+}+NO_3^-+H_2O \rightleftharpoons BiONO_3+2H^+$，转化工序中加入稀盐酸，使氢离子浓度增大，水解平衡左移，可抑制$BiONO_3$的生成，B正确；氯化铋水解生成BiOCl的离子方程式为$Bi^{3+}+Cl^-+H_2O \rightleftharpoons BiOCl+2H^+$，水解工序中加入少量$CH_3COONa(s)$，醋酸根离子会结合氢离子生成弱电解质醋酸，使氢离子浓度减小，水解平衡右移，促进Bi^{3+}水解，C正确；水解工序中加入少量$NH_4NO_3(s)$，铵根离子水解生成氢离子，使氢离子浓度增大，氯化铋水解平衡左移，不利于生成BiOCl，且部分铋离子与硝酸根离子、水也会发生反应$Bi^{3+}+NO_3^-+H_2O \rightleftharpoons BiONO_3+2H^+$，也不利于生成BiOCl，D错误。

任务3 溶液中离子浓度大小的比较

探究活动

缓冲溶液指的是由弱酸及其盐、弱碱及其盐组成的混合溶液，能在一定程度抵消、减轻外加强酸或强碱对溶液酸碱度的影响，从而保持溶液的pH相对稳定。例如，血浆中H_2CO_3-HCO_3^-缓冲体系对稳定体系的酸碱度发挥着重要作用。

活动1　写出H_2CO_3溶液中离子浓度的大小顺序。(OH^-忽略)

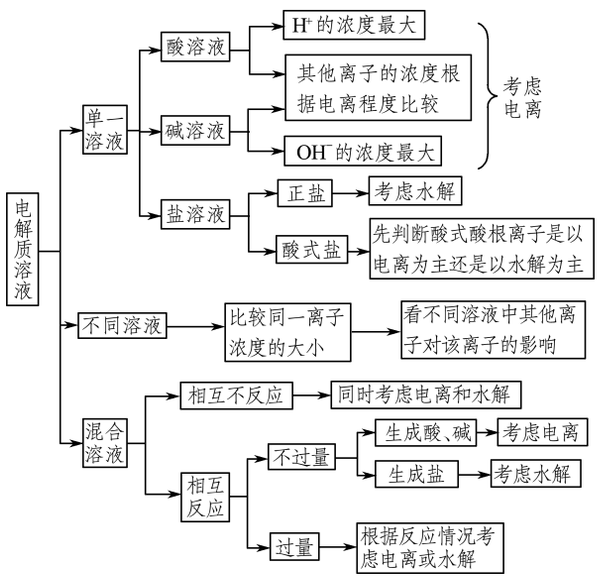
提示：H_2CO_3电离以第一步为主，故$c(H^+)>c(HCO_3^-)>c(CO_3^{2-})$。

活动2　写出$NaHCO_3$溶液中离子浓度的大小关系。书写其电荷守恒关系式。

提示：HCO_3^-水解程度大于电离程度，浓度大小顺序为$c(Na^+)>c(HCO_3^-)>c(OH^-)>c(H^+)>c(CO_3^{2-})$，电荷守恒关系式为$c(Na^+)+c(H^+)=c(OH^-)+2c(CO_3^{2-})+c(HCO_3^-)$。

【任务总结】

溶液中离子浓度大小比较的一般思路



评价活动

1. 某二元酸(化学式用H_2B表示)在水中的电离方程式是$H_2B=H^++HB^-$、$HB^- \rightleftharpoons H^++B^{2-}$。下列说法正确的是（　　）

A.NaHB溶液呈碱性

B.NaHB溶液中：$c(Na^+)=c(B^{2-})+c(HB^-)+c(H_2B)$

C.Na_2B溶液中：$c(Na^+)=c(HB^-)+2c(B^{2-})$

D.常温下，某pH=7的NaHB与Na_2B混合液中：$c(Na^+)=2c(B^{2-})+c(HB^-)$

D　**解析**：H_2B的第一步完全电离，HB^-部分发生电离，溶液中无H_2B，NaHB只能电离不能水解，溶液呈酸性，A、B错误；Na_2B溶液中存在元素守恒：$c(Na^+)=2c(HB^-)+2c(B^{2-})$，C错误；根据电荷守恒：$c(Na^+)+c(H^+)=2c(B^{2-})+c(HB^-)+c(OH^-)$，又pH=7，$c(H^+)=c(OH^-)$，故$c(Na^+)$

$=c(HB^-)+2c(B^{2-})$，D 正确。

2.下列溶液中微粒的物质的量浓度关系正确的是（　　）

A.室温下，向 0.01 mol·L^{-1} NH_4HSO_4 溶液中滴加 NaOH 溶液至中性：$c(Na^+)>c(SO_4^{2-})>c(NH_4^+)>c(OH^-)=c(H^+)$

B.0.1 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ 溶液：$c(Na^+)>c(OH^-)>c(HCO_3^-)>c(H^+)$

C.Na_2CO_3 溶液：$c(OH^-)-c(H^+)=c(HCO_3^-)+c(H_2CO_3)$

D.25 ℃时，pH=4.75、浓度均为 0.1 mol·L^{-1} 的 CH_3COOH、CH_3COONa 混合溶液：$c(CH_3COO^-)+c(OH^-)<c(CH_3COOH)+c(H^+)$

A　**解析**：0.01 mol·L^{-1} NH_4HSO_4 溶液中加 NaOH 溶液，当 OH^- 与 H^+ 按 1∶1 反应结束后，由于 NH_4^+ 水解使溶液呈酸性，需要再加 NaOH 与 NH_4^+ 反应使溶液呈中性，所以 $c(Na^+)>c(SO_4^{2-})>c(NH_4^+)$，A 项正确；B 项中，虽然 HCO_3^- 水解使溶液呈碱性，但水解微弱，$c(Na^+)$ 与 $c(HCO_3^-)$ 数值接近，所以 $c(Na^+)>c(HCO_3^-)>c(OH^-)>c(H^+)$，故 B 项错误；C 项中，$Na_2CO_3$ 溶液中，存在电荷守恒：$c(Na^+)+c(H^+)=2c(CO_3^{2-})+c(HCO_3^-)+c(OH^-)$，存在元素守恒：$c(Na^+)=2[c(CO_3^{2-})+c(HCO_3^-)+c(H_2CO_3)]$，两式相减整理得：$c(OH^-)-c(H^+)=c(HCO_3^-)+2c(H_2CO_3)$，C 项错误；D 项，由电荷守恒有：$c(Na^+)+c(H^+)=c(CH_3COO^-)+c(OH^-)$，元素守恒有：$2c(Na^+)=c(CH_3COO^-)+c(CH_3COOH)$，两式联立得：$c(CH_3COO^-)+2c(OH^-)=c(CH_3COOH)+2c(H^+)$，因溶液 pH=4.75，即 $c(H^+)>c(OH^-)$，得 $c(CH_3COO^-)+c(OH^-)>c(CH_3COOH)+c(H^+)$，D 项错误。

课后素养评价（十九）　影响盐类水解的主要因素　盐类水解的应用

建议用时：30分钟

基础巩固

1.以下实验能证明盐的水解过程吸热的是（　　）

A.向氨水中加入氯化铵固体，溶液的 pH 变小

B.向醋酸钠溶液中滴入 2 滴酚酞，加热后红色加深

C.将硝酸铵晶体溶于水，水温下降

D.向盐酸中加入氢氧化钠溶液，混合液温度上升

B　**解析**：向氨水中加入氯化铵固体，溶液的 pH 变小，是因为铵根离子抑制 $NH_3\cdot H_2O$ 电离，与水解是否吸热无关，A 不符合题意；向醋酸钠溶液中滴入酚酞，加热后红色加深，说明升温促进醋酸根离子水解（碱性增强），证明水解是吸热反应，B 符合题意；硝酸铵溶于水时，其溶解过程和铵根离子的水解过程均为吸热过程，共同导致溶液温度降低，该实验无法单独区分出水解过程的吸热效应，因此不能作为盐类水解是吸热过程的证明，C 不符合题意；盐酸与氢氧化钠反应属于中和反应，与盐的水解无关，D 不符合题意。

2.下列关于盐类水解的应用，说法不正确的是（　　）

A.除去 $CuCl_2$ 溶液中的 $FeCl_3$ 可加入 CuO 后过滤

B.将 Na_2SO_3 水溶液蒸发结晶能得到 Na_2SO_3 固体

C.工业上可利用 $TiCl_4$ 水解制备 TiO_2

D.利用热的饱和 Na_2CO_3 溶液清洗餐具上的油污

B　**解析**：氯化铁是强酸弱碱盐，在溶液中水解生成氢氧化铁和盐酸，加入氧化铜，氧化铜与盐酸反应，平衡正向移动，氯化铁转化为氢氧化铁沉淀，过滤除去氢氧化铁得到氯化铜溶液，A 正确；亚硫酸钠具有还原性，溶液蒸发结晶时易被空气中的氧气氧化为硫酸钠，无法得到亚硫酸钠固体，B 错误；四氯化钛是强酸弱碱盐，在溶液中水解生成水合二氧化钛，水合二氧化钛受热分解得到二氧化钛，所以工业上可利用四氯化钛水解制备二氧化钛，C 正确；Na_2CO_3 溶液水解呈碱性，热的饱和 Na_2CO_3 溶液有利于油脂水解，D 正确。

3.下列说法正确的是（　　）

A.将 $AlCl_3$ 溶液和 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液分别加热、蒸干、灼烧，所得固体成分相同

B.配制 $FeSO_4$ 溶液时，将 $FeSO_4$ 固体溶于稀盐酸中，然后稀释至所需浓度

C.用加热的方法可以除去 KCl 溶液中的 Fe^{3+}

D.为抑制 Fe^{3+} 的水解，较好地保存 $FeCl_3$ 溶液，应向其中加少量盐酸

D　**解析**：将 $AlCl_3$ 溶液和 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液分别加热、蒸干、灼烧，分别得到 Al_2O_3、$Al_2(SO_4)_3$，A 错误；配制 $FeSO_4$ 溶液时，为抑制其水解，将 $FeSO_4$

固体溶于稀硫酸中，然后稀释至所需浓度，B错误；用加热的方法不能除去KCl溶液中的Fe^{3+}，应调节pH使其生成$Fe(OH)_3$沉淀，过滤除去，C错误；$FeCl_3$易发生水解，为抑制Fe^{3+}的水解，较好地保存$FeCl_3$溶液，应加少量盐酸，D正确。

4. 一定条件下，醋酸钠(用NaAc表示)稀溶液中存在平衡：$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$，其平衡常数为$K_h$。下列说法正确的是 (　　)

A.升高温度，平衡正向移动，K_h增大

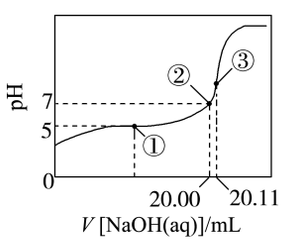
B.通入少量NH_3，平衡逆向移动，K_h减小

C.通入少量HCl，平衡正向移动，溶液pH增大

D.加入少量冰醋酸，$\frac{c(Ac^-)}{c(OH^-)}$减小

A　**解析**：升高温度，促进醋酸根离子的水解，平衡正向移动，K_h增大，A正确；通入少量NH_3，氨气和水反应生成$NH_3\cdot H_2O$，$NH_3\cdot H_2O$电离出的氢氧根离子会抑制醋酸根离子的水解，平衡逆向移动，但温度不变，K_h不变，B错误；通入少量HCl，中和了OH^-，OH^-浓度减小，平衡正向移动，溶液pH减小，C错误；加入少量冰醋酸，$\frac{c(Ac^-)}{c(OH^-)}=\frac{c(Ac^-)c(HAc)}{c(OH^-)c(HAc)}=\frac{c(HAc)}{K_h}$，$K_h$不变，则$\frac{c(Ac^-)}{c(OH^-)}$增大，D错误。

5. 常温下，用0.100 0 mol·L^{-1} NaOH溶液滴定20.00 mL某未知浓度的CH_3COOH溶液，滴定曲线如图所示。已知在③处恰好中和。下列说法不正确的是 (　　)



A.①②③三处溶液中水的电离程度依次增大

B.该温度下CH_3COOH的电离平衡常数约为1.8×10^{-5}

C.①③处溶液中均有$c(H^+)=c(CH_3COOH)+c(OH^-)$

D.滴定过程中可能出现：$c(CH_3COOH)>c(CH_3COO^-)>c(H^+)>c(Na^+)>c(OH^-)$

C　**解析**：在③处恰好中和，反应生成醋酸钠，原溶液中CH_3COOH的浓度为$\frac{0.020\ 11\ L\times0.100\ 0\ mol\cdot L^{-1}}{0.02\ L}=0.100\ 55\ mol\cdot L^{-1}$。溶液中氢离子或氢氧根离子浓度越大，水的电离程度越小，在逐滴加入NaOH溶液至恰好完全反应时，溶液中氢离子浓度减小，水的电离程度逐渐增大，A项正确；②处溶液的pH=7，此时$c(Na^+)=c(CH_3COO^-)=\frac{20.00\ mL\times0.100\ 0\ mol\cdot L^{-1}}{20.00\ mL+20.00\ mL}=0.05\ mol\cdot L^{-1}$，$c(H^+)=10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$，此时溶液中$CH_3COOH$的浓度为$\frac{0.100\ 55\ mol\cdot L^{-1}}{2}-0.05\ mol\cdot L^{-1}=2.75\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$，所以$CH_3COOH$的电离平衡常数$K_a=\frac{c(CH_3COO^-)\cdot c(H^+)}{c(CH_3COOH)}=\frac{0.05\times10^{-7}}{2.75\times10^{-4}}\approx1.8\times10^{-5}$，B项正确；在③处二者恰好中和生成醋酸钠，根据质子守恒可得：$c(OH^-)=c(CH_3COOH)+c(H^+)$，C项错误；根据电荷守恒规律可知，此情况可能出现，如溶液中存在大量CH_3COOH和少量醋酸钠时，$c(CH_3COOH)>c(CH_3COO^-)>c(H^+)>c(Na^+)>c(OH^-)$，D项正确。

6. 强酸HA的溶液和等物质的量浓度的弱碱MOH的溶液等体积混合后，溶液中有关离子浓度的大小关系可能是 (　　)

A.$c(A^-)>c(M^+)>c(OH^-)>c(H^+)$

B.$c(A^-)>c(M^+)>c(H^+)>c(OH^-)$

C.$c(M^+)>c(OH^-)>c(A^-)>c(H^+)$

D.$c(M^+)>c(H^+)>c(A^-)>c(OH^-)$

B　**解析**：强酸HA与弱碱MOH等物质的量混合后，完全反应生成强酸弱碱盐MA，MA中M^+(弱碱阳离子)水解使溶液显酸性，故$c(H^+)>c(OH^-)$，再结合电荷守恒$c(M^+)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)$，故有$c(A^-)>c(M^+)>c(H^+)>c(OH^-)$。

拓展提高

7. 常温下，物质的量浓度相同的下列溶液：①$(NH_4)_2SO_4$溶液、②NH_4HSO_4溶液、③$(NH_4)_2CO_3$溶液、④NH_4Cl溶液、⑤$NH_3\cdot H_2O$溶液、⑥CH_3COONH_4溶液，按$c(NH_4^+)$由小到大排列的顺序正确的是 (　　)

A.⑥<⑤<④<③<②<①

B.⑤<⑥<④<②<③<①

C.③<②<⑥<⑤<④<①

D.③<⑥<⑤<④<②<①

B　**解析**：$NH_3\cdot H_2O$是弱电解质，电离程度很小，

故溶液中 $c(NH_4^+)$ 小于所有铵盐溶液中的 $c(NH_4^+)$，即一水合氨溶液中铵根离子浓度最小；②④⑥中铵根离子化学计量数都是 1，醋酸根离子促进铵根离子水解，氢离子抑制铵根离子水解；①③中铵根离子化学计量数都是 2，其溶液中铵根离子浓度大于其余溶液中铵根离子浓度，碳酸根离子促进铵根离子水解，则溶液 $c(NH_4^+)$ 由小到大的排列顺序是⑤＜⑥＜④＜②＜③＜①。

8. 回答下列问题：

(1) 25 ℃时，向氨水中加入少量水，则溶液中 $\frac{c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)}$ 将_____(填“增大”“减小”或“不变”)。

(2)25 ℃时，向 20 mL 0.1 mol·L^{-1} 氨水中逐滴加入 V mL 0.1 mol·L^{-1} 盐酸。

①若使氨水恰好被中和，则所得溶液的 pH_____(填“＞”“＜”或“＝”)7，用离子方程式表示其原因：_____。

②若所得溶液 pH＝7，则此时加入盐酸的体积 V_____(填“＞”“＜”或“＝”)20 mL，此时溶液中 $c(NH_4^+)$、$c(Cl^-)$、$c(H^+)$、$c(OH^-)$ 的大小关系为_____。

③若加入盐酸的体积 V＝20 mL，则此时溶液中 $c(NH_4^+)+c(NH_3\cdot H_2O)$＝_____mol·$L^{-1}$。

(3)$NH_4Al(SO_4)_2$、NH_4HSO_4、$(NH_4)_2SO_4$ 是常见的铵盐：

①$NH_4Al(SO_4)_2$ 可作净水剂，其理由是_____(用离子方程式表示)。

②NH_4HSO_4 的水溶液显_____性，写出其电离方程式：_____。

③$(NH_4)_2SO_4$ 溶液中存在的电荷守恒关系式是 $c(NH_4^+)+c(H^+)$＝_____。

(4)盐碱地(含较多 Na_2CO_3、NaCl)不利于植物生长，盐碱地呈碱性的原因是_____(用离子方程式表示)；农业上用石膏降低其碱性的反应原理为_____(用化学方程式表示)。

解析：(1)$NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$，因为一水合氨的电离平衡常数 $K_b=\frac{c(OH^-)\cdot c(NH_4^+)}{c(NH_3\cdot H_2O)}$，所以 $\frac{c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{K_b}{c(NH_4^+)}$，加水稀释过程中，虽促进一水合氨的电离，但溶液体积不断增大，所以 $c(NH_4^+)$ 不断减小，即 $\frac{c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)}$ 将增大。(2)①若使氨水恰好被中和，则所得溶液的溶质为氯化铵，铵根离子在溶液中会发生水解，其水解方程式为 $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3\cdot H_2O + H^+$，故所得溶液的 pH＜7。②由于恰好完全反应溶液显酸性，若所得溶液 pH＝7，则此时加入盐酸的体积 V＜20 mL；若所得溶液 pH＝7，则 $c(H^+)=c(OH^-)$，结合电荷守恒式 $c(NH_4^+)+c(H^+)=c(Cl^-)+c(OH^-)$ 可知，$c(NH_4^+)=c(Cl^-)$，且溶质浓度大于水电离的氢离子与氢氧根离子的浓度，即溶液中离子浓度大小关系为 $c(Cl^-)=c(NH_4^+)>c(H^+)=c(OH^-)$。③若加入盐酸的体积 V＝20 mL，则所得溶液溶质为 0.05 mol·L^{-1} 的 NH_4Cl，则根据物料守恒可知，$c(NH_4^+)+c(NH_3\cdot H_2O)=c(Cl^-)$＝0.05 mol·$L^{-1}$。(3)①$NH_4Al(SO_4)_2$ 可作净水剂是由于其电离出的 Al^{3+} 水解生成 $Al(OH)_3$ 胶体，$Al(OH)_3$ 胶体具有很强的吸附能力，离子方程式为 $Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3$(胶体)$+ 3H^+$。②$NH_4HSO_4$ 是强酸弱碱的酸式盐，水溶液显酸性，其电离方程式为 $NH_4HSO_4 \xlongequal{} NH_4^+ + H^+ + SO_4^{2-}$。③$(NH_4)_2SO_4$ 溶液中存在的电荷守恒关系式是 $c(NH_4^+)+c(H^+)=c(OH^-)+2c(SO_4^{2-})$。(4)盐碱地含较多 Na_2CO_3、NaCl，水溶液中强碱弱酸盐 Na_2CO_3 会发生水解反应 $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$，因此溶液显碱性；农业上用石膏降低其碱性是由于 $CaSO_4$ 与 Na_2CO_3 发生复分解反应生成 $CaCO_3$，降低了 $c(CO_3^{2-})$，CO_3^{2-} 的水解平衡左移，$c(OH^-)$ 减小，因而碱性减弱，反应原理为 $Na_2CO_3+CaSO_4 \xlongequal{} CaCO_3+Na_2SO_4$。

答案：(1)增大

(2)①＜　$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3\cdot H_2O + H^+$

②＜　$c(Cl^-)=c(NH_4^+)>c(H^+)=c(OH^-)$

③0.05

(3)①$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3$(胶体)$+ 3H^+$

②酸　$NH_4HSO_4 \xlongequal{} NH_4^+ + H^+ + SO_4^{2-}$

③$c(OH^-)+2c(SO_4^{2-})$

(4)$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$　$Na_2CO_3 + CaSO_4 \xlongequal{} CaCO_3 + Na_2SO_4$

创新应用

9. 室温下，通过下列实验探究 SO_2 的性质。已知 $K_{a1}(H_2SO_3)=1.3\times10^{-2}$，$K_{a2}(H_2SO_3)=6.2\times10^{-8}$。

实验1:将SO_2气体通入水中,测得溶液pH=3。

实验2:将SO_2气体通入0.1 mol·L^{-1} NaOH溶液中,当溶液pH=4时停止通气。

实验3:将SO_2气体通入0.1 mol·L^{-1}酸性$KMnO_4$溶液中,当溶液恰好褪色时停止通气。

下列说法正确的是 ( )

A.实验1所得溶液中:$c(HSO_3^-)+c(SO_3^{2-})>c(H^+)$

B.实验2所得溶液中:$c(SO_3^{2-})>c(HSO_3^-)$

C.实验2所得溶液经蒸干、灼烧制得$NaHSO_3$固体

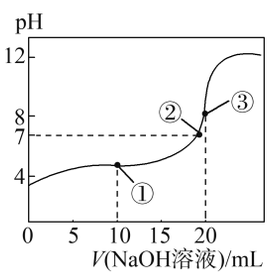
D.实验3所得溶液中:$c(SO_4^{2-})>c(Mn^{2+})$

D **解析**:实验1所得溶液为H_2SO_3溶液,存在电荷守恒:$c(H^+)=c(HSO_3^-)+2c(SO_3^{2-})+c(OH^-)$,故$c(H^+)>c(HSO_3^-)+c(SO_3^{2-})$,A错误;pH=4时,$c(H^+)=10^{-4}$ mol·L^{-1},$K_{a2}(H_2SO_3)=\frac{c(H^+)\cdot c(SO_3^{2-})}{c(HSO_3^-)}$,则$\frac{c(SO_3^{2-})}{c(HSO_3^-)}=\frac{K_{a2}(H_2SO_3)}{c(H^+)}=\frac{6.2\times10^{-8}}{10^{-4}}=6.2\times10^{-4}<1$,则$c(SO_3^{2-})<c(HSO_3^-)$,B错误;由B项分析知,实验2所得溶液中溶质主要为$NaHSO_3$,蒸干、灼烧会使$NaHSO_3$分解并被氧化,最终得到Na_2SO_4固体,C错误;将SO_2通入酸性$KMnO_4$溶液中发生反应:$5SO_2+2MnO_4^-+2H_2O=5SO_4^{2-}+2Mn^{2+}+4H^+$,当溶液恰好褪色时$MnO_4^-$恰好完全反应,根据离子方程式可得$2Mn^{2+}\sim5SO_4^{2-}$,故溶液中$c(SO_4^{2-})>c(Mn^{2+})$,D正确。

培优突破3 水溶液中的离子平衡图像

培优点1 中和反应中pH变化曲线

以室温时用0.1 mol·L^{-1} NaOH溶液滴定20 mL 0.1 mol·L^{-1} CH_3COOH溶液为例(如图),总结如何抓住滴定曲线的5个关键点。



(1)起点:$V(NaOH)=0$(0点)

溶质是CH_3COOH,粒子浓度大小关系:$c(CH_3COOH)>c(H^+)>c(CH_3COO^-)>c(OH^-)$。

(2)一半点:$V(NaOH)=10$ mL(点①)

溶质是等物质的量的CH_3COOH和CH_3COONa,粒子浓度大小关系:$c(CH_3COO^-)>c(Na^+)>c(CH_3COOH)>c(H^+)>c(OH^-)$;元素守恒:$c(CH_3COOH)+c(CH_3COO^-)=2c(Na^+)$。

(3)中性点:pH=7(点②)

溶质是CH_3COONa和少量的CH_3COOH,粒子浓度大小关系:$c(Na^+)=c(CH_3COO^-)>c(H^+)=c(OH^-)$。

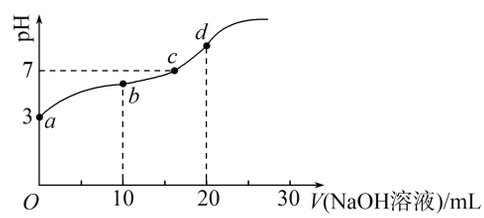
(4)恰好反应点:$V(NaOH)=20$ mL(点③)

溶质是CH_3COONa,粒子浓度大小关系:$c(Na^+)>c(CH_3COO^-)>c(OH^-)>c(H^+)$。

(5)过量1倍点:$V(NaOH)=40$ mL

溶质是等物质的量的CH_3COONa和NaOH,粒子浓度大小关系:$c(Na^+)>c(OH^-)>c(CH_3COO^-)>c(H^+)$。

【典例1】常温下,用0.10 mol·L^{-1}的NaOH溶液滴定20.00 mL 0.10 mol·L^{-1}的HX溶液,所得滴定曲线如下图所示。下列说法不正确的是 ( )



A.$K_a(HX)\approx1.0\times10^{-5}$

B.b点溶液中$c(HX)>c(X^-)$

C.该滴定过程中可以用酚酞作指示剂

D.c点溶液中$c(Na^+)=c(X^-)$

B **解析**:b点溶液中的溶质是等浓度的HX、NaX的混合物,溶液呈酸性,c点溶液呈中性,$c(OH^-)=c(H^+)$,d点溶液中的溶质为NaX,溶液呈碱性。由图像知0.10 mol·L^{-1}的HX溶液pH=3,则$c(H^+)=1\times10^{-3}$ mol·L^{-1},$HX\rightleftharpoons H^++X^-$,$c(X^-)=c(H^+)$,$c(HX)\approx0.10$ mol·L^{-1},$K_a(HX)=\frac{c(H^+)\cdot c(X^-)}{c(HX)}\approx\frac{(1\times10^{-3})^2}{0.1}=1\times10^{-5}$,故A正确;$b$点溶液中的溶质是等浓度的HX、NaX,溶液呈酸性,说明以HX的电离为主,则$c(HX)<c(X^-)$,故B错误;滴入20 mL NaOH溶液时,NaX溶液呈碱性,该滴定过程应选择酚酞作为指示剂,故C正确;c点溶液显中性,$c(OH^-)=c(H^+)$,根据电

荷守恒，可知 $c(OH^-)+c(X^-)=c(H^+)+c(Na^+)$，则 c 点溶液中 $c(Na^+)=c(X^-)$，故 D 正确。

【思维建模】

突破中和反应中 pH 变化曲线

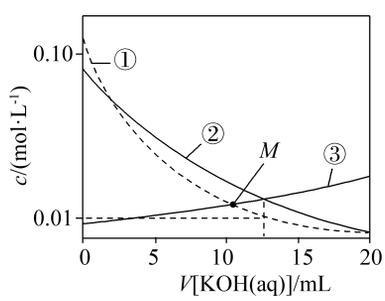
(1)明确横、纵坐标含义：分析滴定曲线时，要分清加入的是酸溶液还是碱溶液。

(2)抓住关键点：重视起点、交点、最高点和终点。利用起点可判断酸或碱的强弱，计算电离常数；关注交点，交点处粒子浓度相同，可用此特殊关系计算电离常数或水解常数。

(3)联系规律：注意运用电离平衡、水解平衡规律及电荷守恒、元素守恒关系分析进行判断。

【对点演练】

1. 在 25 ℃，将 0.10 mol·L^{-1} KOH 溶液滴入 10.00 mL 0.10 mol·L^{-1} H_2SeO_4 溶液中，随着 KOH 溶液的滴入，溶液中 $c(H^+)$、$c(SeO_4^{2-})$、$c(HSeO_4^-)$ 的变化如图所示。已知：①硒酸的电离方程式为 $H_2SeO_4=\!=\!=H^++HSeO_4^-$、$HSeO_4^-\rightleftharpoons H^++SeO_4^{2-}$；②$H_2SO_3$ 的 $K_{a1}=1.4\times10^{-2}$，$K_{a2}=6.0\times10^{-8}$。下列说法不正确的是　　(　　)



A. 图中曲线①和②分别表示 $c(H^+)$、$c(HSeO_4^-)$ 的变化

B. 当滴入 15 mL KOH 溶液时，溶液中存在：$2c(K^+)=3c(HSeO_4^-)+3c(SeO_4^{2-})$

C. M 点对应的溶液中存在：$c(K^+)<2c(HSeO_4^-)+c(OH^-)$

D. 25 ℃，等浓度的 $KHSeO_4$ 溶液和 $KHSO_3$ 溶液的 pH：$KHSeO_4>KHSO_3$

D　**解析**：根据已知条件，H_2SeO_4 第一步完全电离生成 H^+ 和 $HSeO_4^-$，第二步不完全电离，因此，初始时 H^+ 浓度应大于 0.1 mol·L^{-1}，随着 KOH 溶液不断滴入，H^+ 被中和，$c(H^+)$、$c(HSeO_4^-)$ 均减小，$c(SeO_4^{2-})$ 增大，曲线①符合 $c(H^+)$ 变化趋势，曲线②符合 $c(HSeO_4^-)$ 变化趋势，曲线③符合 $c(SeO_4^{2-})$ 变化趋势，A 正确；$V[KOH(aq)]=15.00$ mL 时，溶液中 $n(K):n(Se)=[0.1\ mol\cdot L^{-1}\times(15\times10^{-3})\ L]:[0.1\ mol\cdot L^{-1}\times(10\times10^{-3})\ L]=3:2$，根据物料守恒，则有 $2c(K^+)=3c(HSeO_4^-)+3c(SeO_4^{2-})$，B 正确；$M$ 点即曲线①和曲线③交点，此时 $c(SeO_4^{2-})=c(H^+)$，有电荷守恒：$c(K^+)+c(H^+)=c(HSeO_4^-)+2c(SeO_4^{2-})+c(OH^-)$，联立两式得：$c(K^+)=c(HSeO_4^-)+c(SeO_4^{2-})+c(OH^-)$，由图像可知，此时 $c(HSeO_4^-)>c(SeO_4^{2-})$，所以 $c(K^+)<2c(HSeO_4^-)+c(OH^-)$，C 正确；由图像可知，曲线②与曲线③交点处 $c(HSeO_4^-)=c(SeO_4^{2-})$，此时 $c(H^+)=1.0\times10^{-2}$ mol·L^{-1}，则 $HSeO_4^-$ 的电离常数 $K_a=\dfrac{c(SeO_4^{2-})\cdot c(H^+)}{c(HSeO_4^-)}=10^{-2}$，由于 $HSeO_4^-$ 只电离不水解，所以 $KHSeO_4$ 溶液显酸性。根据已知条件，H_2SO_3 的 $K_{a2}=6.0\times10^{-8}$，$K_{a1}=1.4\times10^{-2}$，可知 HSO_3^- 的水解常数 $K_h=\dfrac{K_w}{K_{a1}}=\dfrac{10^{-14}}{1.4\times10^{-2}}\approx7.1\times10^{-13}$，$HSO_3^-$ 的电离程度大于水解程度，所以 $KHSO_3$ 溶液显酸性，$K_a(HSeO_4^-)>K_a(HSO_3^-)$，所以等浓度的 $KHSeO_4$ 溶液和 $KHSO_3$ 溶液相比，$KHSeO_4$ 的酸性更强，pH 更小，D 错误。

培优点 2　分布分数曲线

分布分数曲线是指以 pH 为横坐标、分布分数(即组分的平衡浓度占总浓度的分数)为纵坐标的关系曲线。

(1)一元弱酸(图 1 以 CH_3COOH 为例)

注：pK_a 为电离常数的负对数

δ_0 为 CH_3COOH 的分布分数，δ_1 为 CH_3COO^- 的分布分数

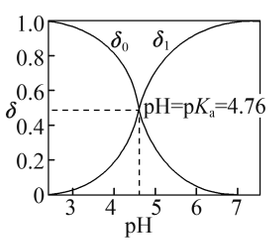


图1

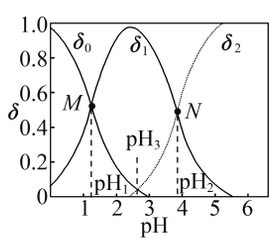


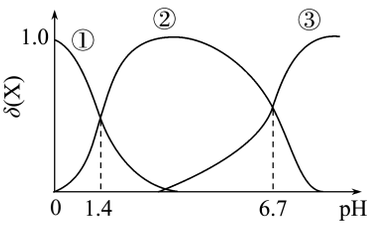
图2

(2)二元弱酸(图 2 以 $H_2C_2O_4$ 为例)

δ_0 为 $H_2C_2O_4$ 的分布分数，δ_1 为 $HC_2O_4^-$ 的分布分数，δ_2 为 $C_2O_4^{2-}$ 的分布分数。

【典例 2】改变 0.1 mol·L^{-1} 二元弱酸 H_2A 溶液的

pH，溶液中 H_2A、HA^-、A^{2-} 的分布分数 $\delta(X)$[已知 $\delta(H_2A)=\frac{c(H_2A)}{c(H_2A)+c(HA^-)+c(A^{2-})}$] 随 pH 的变化如图所示。下列叙述错误的是（　　）



A.②表示 $\delta(HA^-)$ 与 pH 的关系

B. pH = 4.05 时，存在关系：$c(HA^-)>c(H_2A)>c(A^{2-})$

C.常温下，$H_2A+A^{2-}\rightleftharpoons 2HA^-$ 的平衡常数 $K=10^{5.3}$

D.少量 NaOH 溶液与 H_2A 溶液反应的离子方程式为 $H_2A+OH^-=\!=\!=HA^-+H_2O$

B　**解析**：由图可知，随着 pH 增加，溶液中 H_2A 的浓度逐渐减小、HA^- 的浓度先增大又减小、A^{2-} 的浓度逐渐增大，故①表示 $\delta(H_2A)$ 与 pH 的关系；②表示 $\delta(HA^-)$ 与 pH 的关系；③表示 $\delta(A^{2-})$ 与 pH 的关系；pH=1.4 时，溶液中存在 H_2A、HA^-，且二者浓度相等，说明 H_2A 部分电离，电离方程式为 $H_2A\rightleftharpoons H^++HA^-$，则 $K_{a1}=\frac{c(HA^-)\cdot c(H^+)}{c(H_2A)}=10^{-1.4}$，pH=6.7 时，溶液中存在 HA^-、A^{2-}，且二者浓度相等，电离方程式为 $HA^-\rightleftharpoons H^++A^{2-}$，则 $K_2=\frac{c(H^+)\times c(A^{2-})}{c(HA^-)}=10^{-6.7}$，常温下，$H_2A+A^{2-}\rightleftharpoons 2HA^-$ 的平衡常数 $K=\frac{K_{a1}}{K_{a2}}=10^{5.3}$，少量 NaOH 溶液与 H_2A 溶液反应生成 HA^- 和水，离子方程式为 $H_2A+OH^-=\!=\!=HA^-+H_2O$。

【思维建模】

分布分数图像解题要点

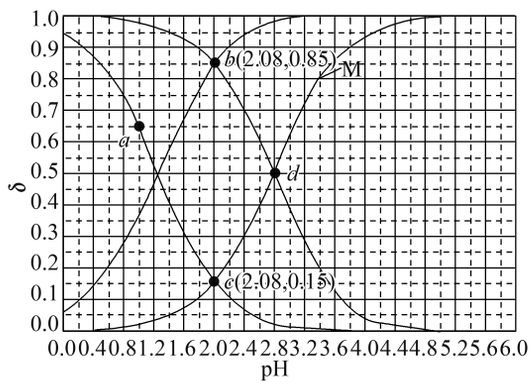
(1)明确每条曲线所代表的粒子及变化趋势。

(2)通过作横坐标轴的垂线，可判断某 pH 时的粒子浓度相对大小。

(3)交点是某两种粒子浓度相等的点，可用于计算电离常数。

【对点演练】

2.常温下 $CH_2ClCOOH$ 和 $CHCl_2COOH$ 的两种有机酸溶液中，分布分数 δ 与 pH 的关系如图所示。已知：氯原子可导致有机酸酸性增强，$\delta(CH_2ClCOO^-)=\frac{c(CH_2ClCOO^-)}{c(CH_2ClCOOH)+c(CH_2ClCOO^-)}$，电离度用 α 表示。下列叙述正确的是（　　）



A.曲线 M 表示 $\delta(CHCl_2COO^-)$ 随 pH 的变化

B.若酸的初始浓度为 0.1 mol·L^{-1}，则 a 点(1.0，0.65)的溶液中只有 H^+、OH^-、有机酸根离子

C.$CH_2ClCOOH$ 的电离常数 $K_a=10^{-1.3}$

D.pH=2.08 时，$\frac{\alpha(CH_2ClCOOH)}{\alpha(CHCl_2COOH)}=\frac{0.15}{0.85}$

D　**解析**：Cl 的电负性大于 H 的电负性，则 $-CHCl_2$ 的极性大于 $-CH_2Cl$ 的极性，故 $CHCl_2COOH$ 的酸性强于 $CH_2ClCOOH$ 的酸性，则相同条件下 $CHCl_2COOH$ 溶液中的 $\delta(CH_2ClCOO^-)$ 大于 $CH_2ClCOOH$ 溶液中的 $\delta(CH_2ClCOO^-)$，则曲线 M 表示 $\delta(CH_2ClCOO^-)$ 随 pH 的变化，A 项错误，由于 $CH_2ClCOOH$ 与 $CHCl_2COOH$ 均为弱酸。当酸的初始浓度为 0.10 mol·L^{-1} 时，pH>1，而 a 点溶液的 pH=1，故需外加酸使 pH 减小，题给关系式中缺少外加酸中阴离子的浓度，B 项错误。$K_a(CH_2ClCOOH)=\frac{c(CH_2ClCOO^-)\cdot c(H^+)}{c(CH_2ClCOOH)}$，根据 d 点可知，pH=2.8 时，$c(CH_2ClCOOH)=c(CH_2ClCOO^-)$，则 $K_a(CH_2ClCOOH)=c(H^+)=10^{-2.8}$，C 项错误。pH = 2.08 时，$\delta(CHCl_2COO^-)=0.85$，$\delta(CH_2ClCOO^-)=0.15$，则 $CH_2ClCOOH$ 与 $CHCl_2COOH$ 的电离度之比为 0.15∶0.85，D 项正确。

第四节　沉淀溶解平衡

第 1 课时　难溶电解质的沉淀溶解平衡

学习任务目标

1.通过实验探究，知道难溶电解质在水溶液中存在沉淀溶解平衡，能分析沉淀溶解平衡的影响因素。

2.能够利用离子积与溶度积常数的关系判断溶液中难溶电解质的沉淀和溶解情况。

○ 问题式预习 ○

一、难溶电解质的沉淀溶解平衡

1.难溶电解质：习惯上将溶解度小于0.01g 的电解质称为难溶电解质。

2.沉淀溶解平衡

(1)概念：在一定温度下，当沉淀和溶解的速率相等时，即达到沉淀溶解平衡。

(2)表示方法：以 AgCl 为例，沉淀溶解平衡可表示为 $AgCl(s)\underset{沉淀}{\overset{溶解}{\rightleftharpoons}}Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$。

(3)反应完全的标志

一般情况下，当溶液中剩余离子的浓度小于 $1\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$ 时，认为生成沉淀的反应进行完全了。

(4)特征：

动——动态平衡，溶解速率和沉淀速率均不等于0

等——溶解速率和沉淀速率相等

定——平衡状态时，溶液中的离子浓度保持不变

变——当改变外界条件时，沉淀溶解平衡发生移动

3.沉淀溶解平衡的影响因素

(1)内因(决定因素)：难溶电解质本身的性质。

(2)外因：温度、浓度等条件。

二、溶度积常数

1.定义：难溶电解质的沉淀溶解平衡常数称为溶度积常数(简称溶度积)。

2.表达式

以 $A_mB_n(s)\rightleftharpoons mA^{n+}(aq)+nB^{m-}(aq)$ 为例：$K_{sp}=c^m(A^{n+})\cdot c^n(B^{m-})$。

3.影响因素

溶度积 K_{sp} 只与难溶电解质的性质和温度有关，与离子浓度大小无关。

【特别提醒】一般温度升高，K_{sp} 增大，但有些相反，如 $Ca(OH)_2$ 等。

4.意义

K_{sp} 反映了难溶电解质在水中的溶解能力，与难溶电解质的性质和温度有关。

5.应用

(1)离子积：难溶电解质溶液在任意时刻离子浓度幂的乘积，用 Q 表示。

$Q(Ag_2S)=c^2(Ag^+)\cdot c(S^{2-})$。

(2)根据 Q 与 K_{sp} 的关系判断溶液状态

①$Q>K_{sp}$，溶液中有沉淀析出；

②$Q=K_{sp}$，沉淀与溶解处于平衡状态；

③$Q<K_{sp}$，溶液中无沉淀析出。

○ 任务型课堂 ○

任务1 沉淀溶解平衡的特征及平衡移动

探究活动

珊瑚虫是海洋中的一种腔肠动物，可从周围的海水中获取 Ca^{2+} 和 HCO_3^-，经反应形成石灰石外壳。珊瑚周围的藻类植物的生长会促进碳酸的产生，对珊瑚的形成贡献巨大。人口增长、大规模砍伐森林、燃烧煤等因素导致空气中二氧化碳增多，使海水中二氧化碳浓度增大，干扰珊瑚的生长，甚至造成珊瑚虫的死亡。

活动 1　珊瑚虫的石灰石外壳形成原理是什么？(结合化学方程式进行分析)

提示：珊瑚虫获取 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 生成 $Ca(HCO_3)_2$，$Ca(HCO_3)_2$ 分解生成石灰石外壳：$Ca(HCO_3)_2=\!=\!=CaCO_3+CO_2\uparrow+H_2O$。

活动2 为什么海水中二氧化碳浓度增大，会造成珊瑚虫死亡？

提示：珊瑚虫的石灰石外壳存在沉淀溶解平衡：$CaCO_3(s)\rightleftharpoons Ca^{2+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)$，海水中二氧化碳浓度增大，发生反应：$CO_3^{2-}+CO_2+H_2O\rightleftharpoons 2HCO_3^-$，$c(CO_3^{2-})$减小，平衡正向移动，$CaCO_3$逐渐溶解，珊瑚虫失去外壳而造成死亡。

活动3 碳酸钙可以溶于强酸（如硝酸），但硫酸钡不能溶于强酸，为什么？

提示：$CaCO_3$的沉淀溶解平衡为$CaCO_3(s)\rightleftharpoons Ca^{2+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)$，加入硝酸后$CO_3^{2-}$与$H^+$反应生成$CO_2$，使$c(CO_3^{2-})$减小，沉淀溶解平衡右移，$CaCO_3$逐渐溶解；$BaSO_4$的沉淀溶解平衡为$BaSO_4(s)\rightleftharpoons Ba^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$，加入硝酸后，$Ba^{2+}$、$SO_4^{2-}$都不与$H^+$和$NO_3^-$反应，两者浓度都不改变，平衡不移动，故$BaSO_4$不溶解。

【任务总结】

溶解沉淀的措施

(1)加水稀释，能促进沉淀的溶解，但此时各离子的浓度均是减小的。

(2)对大多数物质而言，加热可促进其溶解。但也有些物质的溶解度随温度升高而降低，如氢氧化钙的溶解度随温度升高而降低。

(3)加入能消耗沉淀溶解得到的离子的物质，此时因溶解时产生的离子浓度减小而使平衡向溶解的方向移动。

评价活动

1. $Mg(OH)_2$固体在水中存在下列沉淀溶解平衡：$Mg(OH)_2(s)\rightleftharpoons Mg^{2+}(aq)+2OH^-(aq)$，欲减少$Mg(OH)_2$固体的量，可以加入少量的（　　）

A.NaOH固体　　B.NaCl固体

C.$NaHSO_4$固体　　D.$MgSO_4$固体

C　**解析**：欲使$Mg(OH)_2$固体的量减少，应使平衡右移，$NaHSO_4$电离产生的H^+会使平衡体系中$c(OH^-)$减小，而使沉淀溶解平衡右移，$Mg(OH)_2$固体的量减小。

2. 现向含AgBr的饱和溶液中：

(1)加入固体$AgNO_3$，则$c(Ag^+)$_____（填“变大”“变小”或“不变”，下同）。

(2)加入更多的AgBr固体，则$c(Ag^+)$_____。

(3)加入AgCl固体，则$c(Br^-)$_____，$c(Ag^+)$_____。

(4)加入Na_2S固体，则$c(Br^-)$_____，$c(Ag^+)$_____。

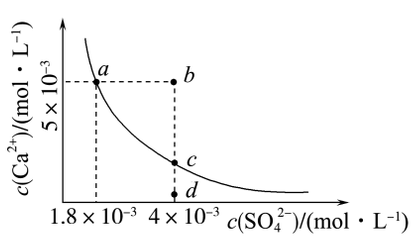
解析：(1)向AgBr饱和溶液中加入$AgNO_3$，沉淀溶解平衡逆向移动，但$c(Ag^+)$变大。(2)加入AgBr固体，对沉淀溶解平衡无影响，$c(Ag^+)$不变。(3)因AgCl溶解度大于AgBr，加入AgCl固体时，$c(Ag^+)$变大，沉淀溶解平衡向左移动，$c(Br^-)$变小。(4)因Ag_2S溶解度小于AgBr，加入Na_2S固体时，生成Ag_2S，沉淀溶解平衡向右移动，$c(Br^-)$变大，但$c(Ag^+)$变小。

答案：(1)变大　(2)不变　(3)变小　变大　(4)变大　变小

任务2 了解溶度积及其应用

探究活动

$CaSO_4$在生活中有广泛应用，可大量用作建筑材料和水泥原料。常温下，$CaSO_4$在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示，结合图像进行分析，交流讨论。



活动1 结合图中数据计算常温下的$K_{sp}(CaSO_4)$。a点和c点的$K_{sp}(CaSO_4)$是否相等？

提示：常温下$K_{sp}(CaSO_4)=c(Ca^{2+})\cdot c(SO_4^{2-})=5\times10^{-3}\times1.8\times10^{-3}=9\times10^{-6}$；$a$、$c$两点温度相同，$K_{sp}$相等。

活动2 向d点溶液中加入适量$CaCl_2$固体，能否实现d点到c点的转化？

提示：加入适量$CaCl_2$固体，$c(Ca^{2+})$增大，$c(SO_4^{2-})$不变，可实现d点到c点的转化。

活动3 向a点溶液中加入适量Na_2SO_4固体，能否实现a点到b点的变化？判断依据是什么？

提示：a点溶液中加入适量Na_2SO_4固体，$c(SO_4^{2-})$增大，由于$K_{sp}(CaSO_4)$不变，则$c(Ca^{2+})$减小，故不能实现a点到b点的转化。

【任务总结】

溶度积规则的应用

溶度积规则是解决沉淀的生成、溶解及转化的根本规则。解答此类题要注意：(1)溶度积 K_{sp} 是化学平衡常数的延伸和拓展，因此要从化学平衡常数的角度去理解 K_{sp} 的含义和应用；(2)要正确使用溶度积规则来判断沉淀的生成和溶解；(3)在解答有关图像题时，要理解曲线及纵坐标的意义，联系有关原理进行分析判断。

评价活动

1. 在一定温度下，向 AgCl 的悬浊液中滴加稀盐酸，下列说法正确的是　　(　　)

A. 该悬浊液中存在沉淀溶解平衡：$AgCl(s)\rightleftharpoons Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$

B. $c(Ag^+)$ 增大

C. 有 AgCl 固体析出

D. K_{sp} 减小

C　**解析**：沉淀溶解平衡应该用“$\rightleftharpoons$”：$AgCl(s)\rightleftharpoons Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$，A 错误；滴加稀盐酸，增大了 Cl^- 浓度，平衡 $AgCl(s)\rightleftharpoons Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$ 逆向移动，$c(Ag^+)$ 减小，B 错误；加稀盐酸，增大了 Cl^- 浓度，平衡 $AgCl(s)\rightleftharpoons Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$ 逆向移动，有 AgCl 沉淀析出，C 正确；K_{sp} 只和温度有关，温度不变，K_{sp} 不变，D 错误。

2. 室温时，$K_{sp}(CaCO_3)=3.4\times10^{-9}$，$K_{sp}(CaF_2)=3.45\times10^{-11}$。下列关于 $CaCO_3$ 和 CaF_2 两种悬浊液的说法错误的是　　(　　)

A. 前者的 $c(Ca^{2+})$ 较大

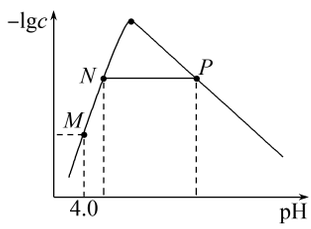
B. 分别滴加稀硫酸，$CaCO_3$ 与 CaF_2 的溶度积常数不变

C. 分别加入 0.1 mol·L^{-1} 的 $CaCl_2$ 溶液，$c(CO_3^{2-})$ 和 $c(F^-)$ 均减小

D. $CaCO_3$ 和 CaF_2 共存的饱和溶液中，$\dfrac{c(CO_3^{2-})}{c^2(F^-)}$ 的值约为 98.6

A　**解析**：$CaCO_3$ 饱和溶液中 $c(Ca^{2+})=\sqrt{K_{sp}(CaCO_3)}=\sqrt{3.4\times10^{-9}}$ mol·L$^{-1}\approx5.8\times10^{-5}$ mol·L^{-1}，CaF_2 饱和溶液中 $c(Ca^{2+})=\sqrt[3]{\dfrac{K_{sp}(CaF_2)}{4}}=\sqrt[3]{\dfrac{3.45\times10^{-11}}{4}}$ mol·L$^{-1}\approx2.05\times10^{-4}$ mol·L^{-1}，所以 $CaCO_3$ 悬浊液中 $c(Ca^{2+})$ 较小，A 错误；温度不变，溶度积常数不变，B 正确；分别加入 $CaCl_2$ 溶液，溶液中 $c(Ca^{2+})$ 增大，沉淀溶解平衡向逆反应方向移动，溶液中 $c(CO_3^{2-})$、$c(F^-)$ 均减小，C 正确；$CaCO_3$ 和 CaF_2 共存的饱和溶液中有：$\dfrac{c(CO_3^{2-})}{c^2(F^-)}=\dfrac{c(Ca^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})}{c(Ca^{2+})\cdot c^2(F^-)}=\dfrac{K_{sp}(CaCO_3)}{K_{sp}(CaF_2)}=\dfrac{3.4\times10^{-9}}{3.45\times10^{-11}}\approx98.6$，D 正确。

3. 分离 $Al(OH)_3$ 沉淀的关键是控制溶液的 pH。25 ℃时，向 100 mL 某浓度的 $AlCl_3$ 溶液中加入 NaOH 固体调节 pH，假设溶液中 Al^{3+} 与 $[Al(OH)_4]^-$ 的浓度总和为 c，$-\lg c$ 随 pH 的变化如图所示(忽略溶液体积变化)。



已知：①$K_{sp}[Al(OH)_3]=10^{-33}$；

②$Al(OH)_3(s)+OH^-(aq)\rightleftharpoons[Al(OH)_4]^-(aq)$　$K=10^{0.6}$。

下列说法不正确的是　　(　　)

A. M 点的坐标为(4.0，3.0)

B. 水的电离程度：M 点＞N 点

C. N 点的沉淀质量等于 P 点的沉淀质量

D. pH = 8.4 时，该溶液中 $c(Al^{3+})=c\{[Al(OH)_4]^-\}$

D　**解析**：$c(Al^{3+})$ 与 $c\{[Al(OH)_4]^-\}$ 的总和为 c，随着 pH 增大，发生反应：$Al^{3+}(aq)+3OH^-(aq)\rightleftharpoons Al(OH)_3(s)$，含铝粒子总浓度下降，随着 pH 继续增大，发生反应：$Al(OH)_3(s)+OH^-(aq)\rightleftharpoons[Al(OH)_4]^-(aq)$，含铝粒子总浓度上升。$M$ 点溶液的 pH=4.0，则 $c(OH^-)=10^{-10}$ mol·L^{-1}，根据 $K_{sp}[Al(OH)_3]=c(Al^{3+})\cdot c^3(OH^-)=10^{-33}$，代入得：$c(Al^{3+})=\dfrac{10^{-33}}{(10^{-10})^3}$ mol·L$^{-1}=10^{-3}$ mol·L^{-1}，因此 $-\lg c=-\lg10^{-3}=3.0$，M 点坐标为(4.0，3.0)，A 正确；M 点溶液的 pH 更小，Al^{3+} 浓度更大，Al^{3+} 水解促进水的电离；N 点溶液的 pH 更大，Al^{3+} 大部分沉淀，且溶液中 OH^- 浓度更高，OH^- 抑制水的电离，因此水的电离程度：M 点＞N 点，B 正确；溶液中总 Al 的物质的量固定，则

n(沉淀中 Al)$=n_{总Al}-[c(Al^{3+})+c\{[Al(OH)_4]^-\}\cdot V=n_{总Al}-c\cdot V$，$N$ 点和 P 点 $-\lg c$ 相等，说明 c 相等，因此沉淀中 Al 的物质的量相等，沉淀质量相等，C 正确；若 $c(Al^{3+})=c\{[Al(OH)_4]^-\}$，结合 K_{sp} 和 K 的表达式：$c(Al^{3+})=\frac{K_{sp}}{c^3(OH^-)}$、$c\{[Al(OH)_4]^-\}=K\cdot c(OH^-)$，令二者相等：$\frac{K_{sp}}{c^3(OH^-)}=K\cdot c(OH^-)$，代入数据得：$c^4(OH^-)=\frac{K_{sp}}{K}=\frac{10^{-33}}{10^{0.6}}=10^{-33.6}$，取负对数得 4pOH＝33.6，即 pOH＝8.4，因此 pH＝14－8.4＝5.6，即 pH＝5.6 时才满足 $c(Al^{3+})=c\{[Al(OH)_4]^-\}$，D 错误。

4. 已知：常温下，$Cu(OH)_2(s)\rightleftharpoons Cu^{2+}(aq)+2OH^-(aq)$，$K_{sp}=c(Cu^{2+})\cdot c^2(OH^-)=2\times10^{-20}$。当溶液中各种离子的浓度幂的乘积大于溶度积时，则产生沉淀，反之固体溶解。

(1)某 $CuSO_4$ 溶液里 $c(Cu^{2+})=0.02\ mol\cdot L^{-1}$，如果生成 $Cu(OH)_2$ 沉淀，应调整溶液的 pH，使之大于_____。

(2)要使 $0.2\ mol\cdot L^{-1}$ $CuSO_4$ 溶液中 Cu^{2+} 沉淀较为完全(使 Cu^{2+} 浓度降至原来的千分之一)，则应向溶液里加入 NaOH 溶液，使溶液的 pH 为_____。

解析：(1)根据信息，当 $c(Cu^{2+})\cdot c^2(OH^-)=2\times10^{-20}$ 时开始出现沉淀，则 $c(OH^-)=\sqrt{\frac{2\times10^{-20}}{c(Cu^{2+})}}\ mol\cdot L^{-1}=\sqrt{\frac{2\times10^{-20}}{0.02}}\ mol\cdot L^{-1}=10^{-9}\ mol\cdot L^{-1}$，$c(H^+)=10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，pH＝5，所以要生成 $Cu(OH)_2$ 沉淀，应调整 pH＞5。(2)要使 Cu^{2+} 浓度降至 $\frac{0.2\ mol\cdot L^{-1}}{1\ 000}=2\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$，$c(OH^-)=\sqrt{\frac{2\times10^{-20}}{2\times10^{-4}}}\ mol\cdot L^{-1}=10^{-8}mol\cdot L^{-1}$，$c(H^+)=10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}$，此时溶液的 pH＝6。

答案：(1)5　(2)6

课后素养评价(二十)　难溶电解质的沉淀溶解平衡

建议用时：30分钟

基础巩固

1. 下列对沉淀溶解平衡的描述正确的是　(　　)

A. $BaSO_4$ 属于难溶物，它在水中完全不能溶解

B. 沉淀溶解达到平衡时，沉淀的速率和溶解的速率相等

C. 沉淀溶解达到平衡时，溶液中溶质的离子浓度相等，且保持不变

D. 沉淀溶解达到平衡时，如果再加入该沉淀物，将促进溶解

B　**解析**：虽然难溶电解质的溶解度很小，但在水中仍有极少量的溶解，A 项错误；$v(沉淀)=v(溶解)$是沉淀溶解达到平衡的特点，B 项正确；沉淀溶解达到平衡时，溶液中溶质的离子浓度保持不变，但不一定相等，如 Ag_2SO_4 沉淀溶解达到平衡时，$c(Ag^+)=2c(SO_4^{2-})$，C 项错误；沉淀溶解达到平衡时，如果再加入该沉淀物，由于溶液已经饱和，故平衡不发生移动，不会促进溶解，D 项错误。

2. 将足量 $AgCl(s)$ 溶解在水中，形成悬浊液。已知：$AgCl(s)\rightleftharpoons Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$　$\Delta H>0$，下列说法正确的是　(　　)

A. 加少量水使难溶物少量溶解，上述平衡正向移动，$c(Ag^+)$减小

B. 加热悬浊液，使其温度升高，则 $K_{sp}(AgCl)$增大

C. 加入 NaCl 固体，则 AgCl 的溶解度减小，$K_{sp}(AgCl)$也减小

D. 相同温度下，将足量氯化银固体分别放入相同体积的①蒸馏水、②$0.1\ mol\cdot L^{-1}$ 盐酸、③$0.1\ mol\cdot L^{-1}$ 氯化镁溶液、④$0.1\ mol\cdot L^{-1}$ 硝酸银溶液中，则$c(Ag^+)$：①＞④＝②＞③

B　**解析**：加入少量水，平衡正向移动，但溶液还是饱和溶液，所以 $c(Ag^+)$不变，A 错误；加热悬浊液，温度升高，沉淀溶解平衡正向移动，$K_{sp}(AgCl)$增大，B 正确；加入 NaCl 固体，使 $c(Cl^-)$增大，AgCl 的沉淀溶解平衡逆向移动，AgCl 的溶解度减小，$K_{sp}(AgCl)$只与温度有关，温度不变，$K_{sp}(AgCl)$不变，C 错误；氯化银的沉淀溶解平衡中，Ag^+ 和 Cl^-

个数比为1∶1，根据同离子效应，$c(Ag^+)$或$c(Cl^-)$越大，平衡逆向移动的程度越大，氯化银的溶解量越小，②、③中$c(Cl^-)$分别为0.1 mol·L^{-1}、0.2 mol·L^{-1}，因此Ag^+浓度：②＞③，且都小于①；AgCl在0.1 mol·L^{-1} $AgNO_3$溶液中$c(Ag^+)$最大，因此$c(Ag^+)$大小顺序为④＞①＞②＞③，D错误。

3.下列说法正确的是　　(　　)

A.含有AgCl和AgI固体的悬浊液中$c(Ag^+)>c(Cl^-)>c(I^-)$

B.25 ℃时，$Cu(OH)_2$在水中的溶解度小于在$Cu(NO_3)_2$溶液中的溶解度

C.在含有$BaSO_4$沉淀的溶液中加入Na_2SO_4固体，$c(Ba^{2+})$增大

D.25 ℃时，AgCl在同浓度的$CaCl_2$和NaCl溶液中的溶解度相同

A　**解析**：$K_{sp}(AgCl)>K_{sp}(AgI)$，所以含AgCl和AgI固体的悬浊液中$c(Ag^+)>c(Cl^-)>c(I^-)$，A项正确；$Cu(NO_3)_2$溶液中含有Cu^{2+}，使平衡$Cu(OH)_2(s)\rightleftharpoons Cu^{2+}(aq)+2OH^-(aq)$逆向移动，溶解度比在水中的小，B项错误；在含有$BaSO_4$沉淀的溶液中加入$Na_2SO_4$固体，$c(SO_4^{2-})$增大，沉淀溶解平衡向生成沉淀的方向移动，$c(Ba^{2+})$减小，C项错误；溶液中$c(Cl^-)$越大，AgCl的溶解度越小，D项错误。

4.在100 mL 0.01 mol·L^{-1} KCl溶液中，加入1 mL 0.01 mol·L^{-1}的$AgNO_3$溶液，下列说法正确的是(已知AgCl的$K_{sp}=1.8\times10^{-10}$)　　(　　)

A.有AgCl沉淀析出

B.无AgCl沉淀析出

C.有沉淀但不是AgCl

D.无法确定

A　**解析**：$Q=c(Cl^-)\cdot c(Ag^+)=0.01\times\frac{100}{101}\times0.01\times\frac{1}{101}\approx10^{-6}>1.8\times10^{-10}=K_{sp}$，故有AgCl沉淀析出。

5.下列关于沉淀溶解平衡和溶度积常数的说法不正确的是　　(　　)

A.K_{sp}只与难溶电解质的性质和温度有关，而与溶液中的离子浓度无关

B.将饱和Na_2SO_4溶液加入饱和石灰水中，有白色沉淀产生，说明$K_{sp}[Ca(OH)_2]>K_{sp}(CaSO_4)$

C.已知25 ℃时，$K_{sp}[Fe(OH)_3]=2.8\times10^{-39}$，则该温度下反应$Fe(OH)_3+3H^+\rightleftharpoons Fe^{3+}+3H_2O$的平衡常数$K=2.8\times10^3$

D.已知25 ℃时，$K_{sp}[Mg(OH)_2]=5.6\times10^{-12}$，在$MgCl_2$溶液中加入氨水调混合液的pH＝11，产生沉淀，则此时溶液中的$c(Mg^{2+})=5.6\times10^{-6}$ mol·L^{-1}

B　**解析**：K_{sp}只与难溶电解质的性质和温度有关，而与溶液中的离子浓度无关，A正确；将饱和Na_2SO_4溶液加入饱和石灰水中，有白色沉淀产生，说明$CaSO_4$溶解度更小，但两种沉淀形式不同，无法比较两者K_{sp}大小，B错误；25 ℃时，$Fe(OH)_3+3H^+\rightleftharpoons Fe^{3+}+3H_2O$的平衡常数$K=\frac{c(Fe^{3+})}{c^3(H^+)}=\frac{c(Fe^{3+})\cdot c^3(OH^-)}{c^3(H^+)\cdot c^3(OH^-)}=\frac{K_{sp}[Fe(OH)_3]}{K_w^3}=\frac{2.8\times10^{-39}}{(10^{-14})^3}=2.8\times10^3$，C正确；25 ℃时，由$K_{sp}[Mg(OH)_2]=c(Mg^{2+})\cdot c^2(OH^-)=5.6\times10^{-12}$可知，$c(Mg^{2+})=\frac{K_{sp}[Mg(OH)_2]}{c^2(OH^-)}=\frac{K_{sp}[Mg(OH)_2]}{\frac{K_w^2}{c^2(H^+)}}=\frac{5.6\times10^{-12}}{\frac{(10^{-14})^2}{(10^{-11})^2}}$ mol·$L^{-1}=5.6\times10^{-6}$ mol·L^{-1}，D正确。

拓展提高

6.已知常温时，$Mg(OH)_2$的溶度积常数$K_{sp}=5.6\times10^{-12}$，取适量的$MgCl_2$溶液，加入一定量的烧碱溶液达到沉淀溶解平衡，测得pH＝12.0，则下列说法不正确的是　　(　　)

A.所得溶液中的$c(H^+)=1.0\times10^{-12}$ mol·L^{-1}

B.所加烧碱溶液的pH＝12.0

C.所得溶液中由水电离产生的$c(OH^-)=1.0\times10^{-12}$ mol·L^{-1}

D.所得溶液中的$c(Mg^{2+})=5.6\times10^{-8}$ mol·L^{-1}

B　**解析**：溶液pH＝12，则$c(H^+)=1.0\times10^{-12}$ mol·L^{-1}，A正确；根据烧碱与$MgCl_2$溶液反应生成沉淀，消耗了NaOH溶液，平衡后溶液的pH＝12，则所加NaOH溶液的pH＞12，B错误；溶液中由水电离产生的$c_{水}(OH^-)=c_{水}(H^+)=1.0\times10^{-12}$ mol·L^{-1}，C正确；溶液中$c(OH^-)=\frac{1\times10^{-14}}{1.0\times10^{-12}}$ mol·$L^{-1}=1.0\times10^{-2}$ mol·L^{-1}，溶液

中的 $c(Mg^{2+})=\frac{K_{sp}[Mg(OH)_2]}{c^2(OH^-)}=\frac{5.6\times10^{-12}}{10^{-2}\times10^{-2}}=5.6\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}$，D 正确。

7. 硫酸钡和碳酸钡是两种常见的钡盐，在进行胃部透视时，为取得良好的检查效果，患者需要在检查前服用“钡餐”，“钡餐”的主要成分是硫酸钡。25 ℃时，饱和硫酸钡溶液中硫酸钡含量为 $2.33\times10^{-3}\ g\cdot L^{-1}$，碳酸钡的 $K_{sp}=2.6\times10^{-9}$。回答下列问题：

(1)25 ℃时，$K_{sp}(BaSO_4)$ _____（填“>”“<”或“=”）$K_{sp}(BaCO_3)$。

(2)25 ℃，当钡离子浓度≤$1.0\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$时，对人体无害，胃酸主要成分为盐酸（pH 为 1），则用硫酸钡作为“钡餐”的理由是_____

_____

_____。

某患者不慎误服了可溶性钡盐溶液，医生用较大浓度硫酸钠溶液为患者洗胃，洗胃后胃液中硫酸根离子最小浓度维持在 _____ $mol\cdot L^{-1}$，才可解除钡离子毒性。

(3)25 ℃时，用过量饱和 Na_2CO_3 溶液处理重晶石（主要成分为 $BaSO_4$），可将重晶石部分溶解，所得混合悬浊液中 $c(CO_3^{2-}):c(SO_4^{2-})=$ _____。

解析：(1)饱和硫酸钡溶液中硫酸钡含量为 $2.33\times10^{-3}\ g\cdot L^{-1}$，$M(BaSO_4)=233\ g\cdot mol^{-1}$，$c(BaSO_4)=\frac{2.33\times10^{-3}\ g\cdot L^{-1}}{233\ g\cdot mol^{-1}}=1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，$K_{sp}(BaSO_4)=c(Ba^{2+})\cdot c(SO_4^{2-})=(1.0\times10^{-5})^2=1.0\times10^{-10}$，已知 $K_{sp}(BaCO_3)=2.6\times10^{-9}$，因此 $K_{sp}(BaSO_4)<K_{sp}(BaCO_3)$。(2)硫酸钡难溶于水，也不溶于胃酸（盐酸），其饱和溶液中 $c(Ba^{2+})=\sqrt{K_{sp}(BaSO_4)}=1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，其饱和溶液中钡离子浓度低于对人体有害的浓度，对人体无害；为解除毒性，需使 $c(Ba^{2+})\leqslant1.0\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$，则 $c(SO_4^{2-})\geqslant\frac{K_{sp}(BaSO_4)}{c(Ba^{2+})}=\frac{1.0\times10^{-10}}{1.0\times10^{-4}}\ mol\cdot L^{-1}=1.0\times10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}$。(3)溶液中 Ba^{2+} 浓度同时满足两个沉淀溶解平衡：$K_{sp}(BaSO_4)=c(Ba^{2+})\cdot c(SO_4^{2-})$，$K_{sp}(BaCO_3)=c(Ba^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})$，两式相除得：$\frac{c(CO_3^{2-})}{c(SO_4^{2-})}=\frac{K_{sp}(BaCO_3)}{K_{sp}(BaSO_4)}=\frac{2.6\times10^{-9}}{1.0\times10^{-10}}=26$。

答案：(1)<

(2)硫酸钡难溶于水且难溶于盐酸，饱和溶液中 $c(Ba^{2+})=\sqrt{K_{sp}(BaSO_4)}=1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，其饱和溶液中钡离子浓度低于对人体有害的浓度 1.0×10^{-6}

(3)26∶1

创新应用

8. 已知 20 ℃时，$K_{sp}[Mg(OH)_2]=1.6\times10^{-11}$，$K_{sp}[Co(OH)_2]=6.4\times10^{-15}$，$Co(OH)_2$ 为玫瑰红色难溶物。某同学进行下列实验，依据下述实验操作及现象，下列说法错误的是 （　　）

实验	实验操作	现象
实验一	将镁条用砂纸打磨光亮后置于饱和氯化钠溶液中，滴加几滴酚酞溶液	有无色气体和较多白色沉淀产生，溶液变红
实验二	取出镁条，将悬浊液加热	红色加深
实验三	冷却后滴加适量 $CoCl_2$ 溶液	部分白色难溶物变成玫瑰红色难溶物

A. 镁条和水发生置换反应生成 H_2 和 $Mg(OH)_2$

B. NaCl 增大了 $Mg(OH)_2(s)$ 在 20 ℃水中的溶解度

C. $Mg(OH)_2(s)\rightleftharpoons Mg^{2+}(aq)+2OH^-(aq)\quad \Delta H>0$

D. 加入适量 $CoCl_2$ 溶液后，$c(Mg^{2+}):c(Co^{2+})=2\ 500:1$

B　**解析**：由实验一的现象可知，镁条和水反应生成 H_2 和难溶物 $Mg(OH)_2$，A 正确；氯化钠对 $Mg(OH)_2$ 在水中的溶解度无影响，B 错误；由实验二加热悬浊液红色加深可知，$Mg(OH)_2(s)$ 在水中的溶解过程是吸热的，C 正确；由实验三的现象可知，向 $Mg(OH)_2$ 饱和溶液中滴加 $CoCl_2$ 溶液后，发生反应 $Mg(OH)_2(s)+Co^{2+}(aq)\rightleftharpoons Co(OH)_2(s)+Mg^{2+}(aq)$，则 $c(Mg^{2+}):c(Co^{2+})=[c(Mg^{2+})\cdot c^2(OH^-)]:[c(Co^{2+})\cdot c^2(OH^-)]=K_{sp}[Mg(OH)_2]:K_{sp}[Co(OH)_2]=2\ 500:1$，D 正确。

第 2 课时　沉淀溶解平衡的应用

学习任务目标

1.能够根据化学平衡原理分析沉淀的生成、溶解与转化。

2.能举例说明沉淀溶解平衡在生产、生活中的应用。能运用沉淀溶解平衡原理，分析和解决生产、生活中有关的实际问题。

○ 问题式预习 ○

一、沉淀的生成和溶解

1.沉淀的生成

(1)应用：在无机物的制备和提纯、废水处理等领域，常利用生成沉淀来达到分离或除去某些离子的目的。

(2)方法

①调节 pH 法：如工业原料氯化铵中含杂质氯化铁，可将其溶解于水，再加入氨水调节 pH，使 Fe^{3+} 转变为 $Fe(OH)_3$ 沉淀而除去。离子方程式为 $Fe^{3+}+3NH_3\cdot H_2O=\!=\!=Fe(OH)_3\downarrow+3NH_4^+$。

②加沉淀剂法：如在工业废水处理过程中，以 Na_2S 作沉淀剂，使废水中的某些金属离子如 Cu^{2+}、Hg^{2+} 等，生成极难溶的 CuS、HgS 等沉淀而除去。离子方程式为 $Cu^{2+}+S^{2-}=\!=\!=CuS\downarrow$、$Hg^{2+}+S^{2-}=\!=\!=HgS\downarrow$ 等。

③相同离子法：增大沉淀溶解平衡体系中某种离子的浓度，使平衡向生成沉淀的方向移动，如向 AgCl 饱和溶液中加入饱和食盐水可继续生成 AgCl 沉淀。

④氧化还原法：改变离子的存在形式，促使其转化为溶解度更小的难溶电解质，便于分离出来，如通过氧化还原反应将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，从而生成更难溶的 $Fe(OH)_3$ 沉淀。

2.沉淀的溶解

(1)原理：根据平衡移动原理，对于在水中难溶的电解质，若能设法不断地移去平衡体系中的相应离子，使平衡向沉淀溶解的方向移动，就可以使沉淀溶解。

(2)方法：

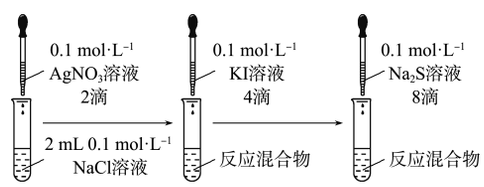
①强酸溶解法：如溶解 $CaCO_3$、FeS、$Cu(OH)_2$ 等难溶电解质；

②盐溶液溶解法：如 $Mg(OH)_2$ 沉淀可溶于 NH_4Cl 溶液，化学方程式为 $Mg(OH)_2+2NH_4Cl=\!=\!=MgCl_2+2NH_3\cdot H_2O$。

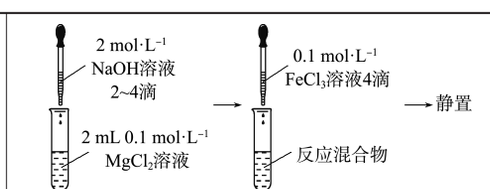
二、沉淀的转化

1.沉淀转化实验

(1)难溶性银盐 AgCl、AgI、Ag_2S 的转化

实验操作			
实验现象	产生白色沉淀	白色沉淀转化为黄色沉淀	黄色沉淀转化为黑色沉淀
化学方程式	$NaCl+AgNO_3=\!=\!=AgCl\downarrow+NaNO_3$	$AgCl+KI=\!=\!=AgI+KCl$	$2AgI+Na_2S=\!=\!=Ag_2S+2NaI$

(2)$Mg(OH)_2$ 与 $Fe(OH)_3$ 的转化

实验操作		
实验现象	产生白色沉淀	白色沉淀转化为红褐色沉淀
化学方程式	$MgCl_2+2NaOH=\!=\!=Mg(OH)_2\downarrow+2NaCl$	$3Mg(OH)_2+2FeCl_3=\!=\!=2Fe(OH)_3+3MgCl_2$

2.沉淀转化的条件

一般来说，溶解度小的沉淀转化为溶解度更小的沉淀容易实现，两者溶解度相差越大，转化越容易。

【特别提醒】沉淀的转化也可以由溶解度较小的沉淀转化为溶解度较大的沉淀。

3.沉淀转化的应用

(1)锅炉除水垢：

水垢[含 $CaSO_4$(s)] $\xrightarrow{Na_2CO_3\text{ 溶液}}$ $CaCO_3$(s)

$\xrightarrow{\text{盐酸}}Ca^{2+}(aq)$

两步反应的离子方程式分别为：$CaSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons CaCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$，$CaCO_3+2H^+=\!=\!=Ca^{2+}+H_2O+CO_2\uparrow$。

(2)原生铜的硫化物的转化：

原生铜硫化物$\xrightarrow[\text{淋滤}]{\text{氧化}}CuSO_4$(溶液)$\xrightarrow[\text{PbS}]{\text{ZnS}}CuS$(铜蓝)

$CuSO_4$与ZnS转化为铜蓝的离子方程式：$Cu^{2+}(aq)+ZnS(s)\rightleftharpoons CuS(s)+Zn^{2+}(aq)$。

(3)工业废水处理

工业废水处理过程中，可利用沉淀转化原理，用FeS等难溶物将某些金属离子如Hg^{2+}、Ag^+、Pb^{2+}等，转化为HgS、Ag_2S、PbS等沉淀。

①用FeS除去Hg^{2+}的离子方程式：$FeS(s)+Hg^{2+}(aq)\rightleftharpoons HgS(s)+Fe^{2+}(aq)$。

②ZnS除去工业废水中的Pb^{2+}：$Pb^{2+}(aq)+ZnS(s)\rightleftharpoons PbS(s)+Zn^{2+}(aq)$。

(4)防治龋齿

食物、饮用水和牙膏中添加氟化物，氟离子会跟牙齿表面釉质层的主要成分——羟基磷灰石发生反应生成氟磷灰石：

$Ca_5(PO_4)_3OH(s)+F^-(aq)\rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3F(s)+OH^-(aq)$，氟磷灰石的溶解度比羟基磷灰石的小，更能抵抗酸的侵蚀。

○ 任务型课堂 ○

任务 沉淀溶解平衡的应用

探究活动

钡餐是一种造影剂，用于在X射线照射下显示消化道有无病变。用于消化道检查的钡餐是药用硫酸钡(即硫酸钡悬浊液)，因为它难溶于水和脂质，所以不会被胃肠道黏膜吸收，因此对人基本无毒害作用。

$BaCO_3$和$BaSO_4$的沉淀溶解平衡分别为

$BaCO_3(s)\rightleftharpoons Ba^{2+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)\ K_{sp}=2.6\times10^{-9}$

$BaSO_4(s)\rightleftharpoons Ba^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)\ K_{sp}=1.1\times10^{-10}$

活动1 由溶度积常数可知$BaSO_4$、$BaCO_3$都难溶于水，而且二者的溶解度均不大，医学上能用$BaCO_3$作钡餐吗？请用平衡理论解释原因。

提示：由于胃酸的酸性很强(pH为0.9～1.5)，如果$BaCO_3$入胃，胃酸可与CO_3^{2-}反应生成二氧化碳和水，使CO_3^{2-}的浓度降低，$Q<K_{sp}$，此时$BaCO_3$的沉淀溶解平衡正向移动，使Ba^{2+}浓度增大而导致人体中毒，因此不能用$BaCO_3$作钡餐。

活动2 误食可溶性钡盐(如$BaCl_2$等)会造成钡中毒。中毒患者常用5.0%的Na_2SO_4溶液洗胃的原因是什么？

提示：中毒后服用5.0%的Na_2SO_4溶液洗胃，SO_4^{2-}与Ba^{2+}结合生成$BaSO_4$沉淀，可缓解Ba^{2+}对人体的毒害作用。

【任务总结】

沉淀反应的应用

(1)沉淀的生成和溶解是两个方向相反的过程，因此控制离子浓度，可以使反应向我们需要的方向进行。

(2)利用生成沉淀除去某种离子，首先要使生成沉淀的反应能够发生，其次沉淀生成的反应进行得越完全越好。

(3)根据平衡移动原理，对于在水中难溶的电解质，如果能设法不断地移去平衡体系中的相应离子，使平衡向沉淀溶解的方向移动，就可以使沉淀溶解。例如，常用强酸溶解$CaCO_3$、FeS、$Al(OH)_3$、$Cu(OH)_2$等难溶电解质。

评价活动

1.常温下，有体积均为0.1 L的以下4种溶液：

编号	①	②	③	④
浓度均为$0.1\ mol\cdot L^{-1}$	$MgCl_2$溶液	NH_4Cl溶液	$NH_3\cdot H_2O$溶液	NaOH溶液

已知：$K_b(NH_3\cdot H_2O)=1\times10^{-5}$、$K_{sp}[Mg(OH)_2]=5\times10^{-12}$、$\sqrt[3]{1.25}\approx1.1$。下列说法不正确的是 (　　)

A.向溶液④中加入过量$Mg(OH)_2$固体，$c(Mg^{2+})\approx5\times10^{-10}\ mol\cdot L^{-1}$

B.常温下$Mg(OH)_2$在纯水中溶解，Mg^{2+}的浓度约为$1.1\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$

C.溶液②中的$c(H^+)\approx1\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$

D.溶液②与溶液③混合，再加入0.02 mol $MgCl_2$固体，有$Mg(OH)_2$沉淀生成

C　**解析**：向NaOH溶液(④)中加入过量$Mg(OH)_2$固体，溶液中$c(OH^-)$主要由NaOH决

定，约为 0.1 mol·L^{-1}。根据 $K_{sp}[Mg(OH)_2]=c(Mg^{2+})\cdot c^2(OH^-)=5\times10^{-12}$，代入得 $c(Mg^{2+})\approx\frac{5\times10^{-12}}{(0.1)^2}$ mol·L$^{-1}=5\times10^{-10}$ mol·L^{-1}，A 正确；$Mg(OH)_2$ 在纯水中溶解，设 Mg^{2+} 的浓度为 x mol·L^{-1}，则 $K_{sp}=x\times(2x)^2=4x^3=5\times10^{-12}$，解得 $x^3=1.25\times10^{-12}$。已知 $\sqrt[3]{1.25}=1.1$，故 $x\approx1.1\times10^{-4}$，B 正确；NH_4Cl 溶液(②)中，NH_4^+ 水解常数 $K_h=\frac{K_w}{K_b}=\frac{1\times10^{-14}}{1\times10^{-5}}=1\times10^{-9}$，$c(NH_4^+)=0.1$ mol·L^{-1}，$c(H^+)\approx\sqrt{K_h\times c(NH_4^+)}=\sqrt{10^{-9}\times0.1}$ mol·L$^{-1}=1\times10^{-5}$ mol·L^{-1}，C 错误；溶液②(NH_4Cl)与③($NH_3\cdot H_2O$)混合后，总体积约 0.2 L，$c(NH_4^+)=c(NH_3\cdot H_2O)=\frac{0.1\text{ mol}\cdot L^{-1}\times0.1\text{ L}}{0.2\text{ L}}=0.05$ mol·L^{-1}，形成缓冲体系，$c(OH^-)=K_b\times\frac{c(NH_3\cdot H_2O)}{c(NH_4^+)}=1\times10^{-5}\times\frac{0.05}{0.05}$ mol·L$^{-1}=1\times10^{-5}$ mol·L^{-1}，加入 0.02 mol $MgCl_2$ 固体后，$c(Mg^{2+})\approx\frac{0.02\text{ mol}}{0.2\text{ L}}=0.1$ mol·L^{-1}，离子积 $Q=c(Mg^{2+})\cdot c^2(OH^-)=0.1\times(10^{-5})^2=1\times10^{-11}$，$K_{sp}=5\times10^{-12}$，$Q>K_{sp}$，故有 $Mg(OH)_2$ 沉淀生成，D 正确。

2. 下列说法错误的是　　(　　)

A. 制备 $BaSO_4$ 沉淀，洗涤沉淀时选择稀硫酸比选择水更好

B. 向 pH=3 的醋酸溶液中加水稀释至原体积的 100 倍，稀释后溶液的 pH<5

C. 除去 $MgCl_2$ 溶液中的 Fe^{3+}，可加入过量 $MgCO_3$，过滤后再向滤液中加适量盐酸

D. 向 2 mL 0.1 mol·L^{-1} $AgNO_3$ 溶液中滴加 3 滴 0.1 mol·L^{-1} KI 溶液，再滴加 0.1 mol·L^{-1} Na_2S 溶液，产生黑色沉淀的离子方程式为 $2AgI(s)+S^{2-}(aq)\rightleftharpoons Ag_2S(s)+2I^-(aq)$

D　**解析**：硝酸银过量，两个过程均为沉淀生成的过程，加入 Na_2S 溶液，产生黑色沉淀的离子方程式：$2Ag^++S^{2-}=\!=\!=Ag_2S\downarrow$，D 错误。

3. 下列有关沉淀溶解平衡应用的说法不正确的是　　(　　)

A. 误食可溶性钡盐可尽快用 5% 的 Na_2CO_3 溶液洗胃

B. 含氟牙膏能预防龋齿是因为发生了沉淀的转化反应

C. AgCl 沉淀溶解达到平衡时，Ag^+ 和 Cl^- 浓度不一定相等

D. 用 Na_2CO_3 溶液使锅炉水垢中的 $CaSO_4$ 转化成疏松、易溶于酸的 $CaCO_3$

A　**解析**：误食可溶性钡盐(如 $BaCl_2$)应使用硫酸盐(如 Na_2SO_4)溶液洗胃，以形成难溶于酸的 $BaSO_4$ 沉淀，使用 Na_2CO_3 会生成 $BaCO_3$ 沉淀，但它在胃酸(酸性环境)中可能部分溶解，释放 Ba^{2+}，解毒效果不佳，A 项错误；含氟牙膏中的氟离子(F^-)可与牙齿中的羟基磷灰石[$Ca_5(PO_4)_3OH$]发生反应，生成更难溶、更耐酸的氟磷灰石[$Ca_5(PO_4)_3F$]，从而预防龋齿，B 项正确；AgCl 沉淀溶解达到平衡时，满足 $c(Ag^+)\cdot c(Cl^-)=K_{sp}(AgCl)$，但 $c(Ag^+)$ 和 $c(Cl^-)$ 不一定相等，其值取决于溶液中的离子来源和初始条件，C 项正确；Na_2CO_3 溶液中的 CO_3^{2-} 可与 $CaSO_4$ 发生沉淀转化反应：$CaSO_4(s)+CO_3^{2-}\rightleftharpoons CaCO_3(s)+SO_4^{2-}$，$CaCO_3$ 疏松、易溶于酸，更易去除，D 项正确。

课后素养评价(二十一)　沉淀溶解平衡的应用

建议用时：30分钟

基础巩固

1. 下列化学原理的应用，主要用沉淀溶解平衡原理来解释的是　　(　　)

①热纯碱溶液洗涤油污的能力强

②误将钡盐[$BaCl_2$、$Ba(NO_3)_2$]当作食盐食用，常用 0.5% 的 Na_2SO_4 溶液解毒

③溶洞的形成

④碳酸钡不能作“钡餐”而硫酸钡能

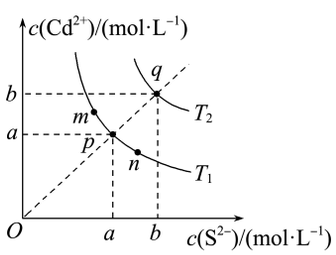
⑤泡沫灭火器的灭火原理

A. ②③④　　B. ①②③

C.③④⑤　　D.①②③④⑤

A　**解析**：①碳酸钠是强碱弱酸盐，水解使其溶液呈碱性；水解是吸热过程，加热有利于水解平衡正向移动，溶液的碱性增强，所以热纯碱溶液洗涤油污的能力强，应用了盐类水解原理，故不符合题意；②钡离子有毒，所以可溶性的钡盐有毒，钡离子和硫酸根离子反应生成难溶于酸和水的硫酸钡，即易溶性的物质向难溶性的物质转化，所以可以用沉淀溶解平衡原理来解释，故符合题意；③溶洞的形成原因是石灰岩里难溶于水的碳酸钙受水和二氧化碳反应转化为可溶性的碳酸氢钙，当溶有碳酸氢钙的水从溶洞顶滴到溶洞底时，水分、压强以及温度等因素的作用都会使碳酸氢钙分解生成水、二氧化碳和碳酸钙，进而析出碳酸钙沉淀，所以可以用沉淀溶解平衡原理来解释，故符合题意；④碳酸钡能和盐酸反应生成氯化钡、二氧化碳和水，硫酸钡和盐酸不反应，所以碳酸钡不能作“钡餐”而硫酸钡能，可以用沉淀溶解平衡原理来解释，故符合题意；⑤碳酸氢钠水解使其溶液呈碱性，硫酸铝水解使其溶液呈酸性，氢离子和氢氧根离子反应生成水，则碳酸氢钠和硫酸铝相互促进水解，从而迅速地产生二氧化碳，所以可以用盐类水解原理来解释泡沫灭火器灭火的原理，故不符合题意。

2. 硫化镉(CdS)是一种难溶于水的黄色颜料，其在水溶液中存在如下沉淀溶解平衡：$CdS(s)\rightleftharpoons Cd^{2+}(aq)+S^{2-}(aq)$　$\Delta H>0$，CdS的沉淀溶解平衡曲线如图所示。下列说法错误的是　　(　　)



A.$T_1<T_2$

B.图中各点对应的K_{sp}大小的关系为$K_{sp}(m)=K_{sp}(n)<K_{sp}(p)<K_{sp}(q)$

C.向m点的溶液中加入少量Na_2S固体，溶液组成由m点沿曲线mpn向p点方向移动

D.温度降低时，q点的饱和溶液的组成由q点沿曲线qp向p点方向移动

B　**解析**：根据$CdS(s)\rightleftharpoons Cd^{2+}(aq)+S^{2-}(aq)$　$\Delta H>0$可知，CdS在水中的溶解过程是一个吸热过程，升高温度平衡正向移动，$K_{sp}=c(Cd^{2+})\cdot c(S^{2-})$，故$K_{sp}$增大，从图中可知$T_1<T_2$，A正确；图中$m$、$n$、$p$点在同一等温线上，故$K_{sp}(m)=K_{sp}(n)=K_{sp}(p)$，由$T_1<T_2$知，图中各点对应$K_{sp}$大小关系为$K_{sp}(m)=K_{sp}(n)=K_{sp}(p)<K_{sp}(q)$，B错误；$m$点达到沉淀溶解平衡，加入少量$Na_2S$固体，平衡逆向移动，$c(S^{2-})$增大，$c(Cd^{2+})$减小，溶液组成由$m$点沿曲线$mpn$向$p$点方向移动，C正确；$CdS(s)\rightleftharpoons Cd^{2+}(aq)+S^{2-}(aq)$是吸热反应，温度降低时，CdS的溶解度下降，说明溶液中$c(S^{2-})$和$c(Cd^{2+})$同时减小，q点的饱和溶液的组成由q点沿qp线向p点方向移动，D正确。

3. 自来水加热后形成水垢，水垢的主要成分为$Mg(OH)_2$、$CaCO_3$和$CaSO_4$，用醋酸溶液浸泡水垢后残留少量$CaSO_4$固体。Na_2CO_3可用于处理水垢中的$CaSO_4$，使其转化为疏松、易溶于酸的$CaCO_3$，某兴趣小组模拟上述过程设计如下实验：

①将1 mol·L^{-1} $CaCl_2$溶液和1 mol·L^{-1} Na_2SO_4溶液等体积混合得浊液a；

②向滴有酚酞的1 mol·L^{-1} Na_2CO_3溶液中加等体积的浊液a，溶液红色变浅；

③将①中浊液a过滤得白色沉淀b，将沉淀b浸泡在滴有酚酞的1 mol·L^{-1} Na_2CO_3溶液中，一段时间后溶液红色变浅。

下列说法不正确的是　　(　　)

A.将①中所得浊液过滤，所得滤液中仍含有Ca^{2+}

B.②中溶液红色变浅可证明有$CaSO_4$转化为$CaCO_3$

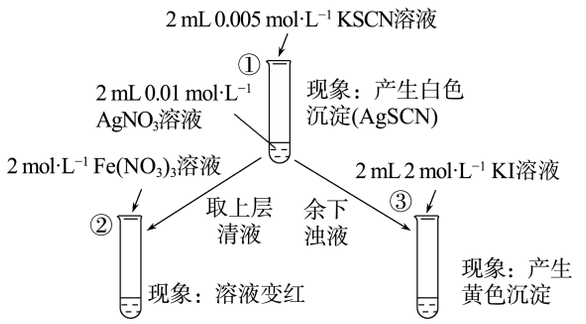
C.③中溶液红色变浅是因为CO_3^{2-}浓度降低

D.③中发生了反应：$CaSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons CaCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$

B　**解析**：①中$CaCl_2$和Na_2SO_4反应生成微溶的$CaSO_4$，存在沉淀溶解平衡$CaSO_4(s)\rightleftharpoons Ca^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$，因此过滤后所得滤液中仍含有$Ca^{2+}$，A正确；浊液a中除了$CaSO_4$沉淀，还含有游离的$Ca^{2+}$，加入$Na_2CO_3$溶液时，游离的$Ca^{2+}$可直接与$CO_3^{2-}$反应生成$CaCO_3$，使$CO_3^{2-}$浓度降低、红色变浅，无法证明有$CaSO_4$转化为$CaCO_3$，B错误；酚酞在碱性条件下显红色，$CO_3^{2-}$水解使溶液显碱性，红色变浅说明$OH^-$浓度降低，本质是$CO_3^{2-}$被消耗、浓度降低，C正确；$CaCO_3$的溶度积小于

$CaSO_4$，③中过滤所得的 $CaSO_4$ 固体与 CO_3^{2-} 发生沉淀转化反应，离子方程式为 $CaSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons CaCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$，D 正确。

4. 为研究沉淀的生成及转化，某小组进行如图实验。已知：$K_{sp}(AgSCN)=1.0\times10^{-12}$，$Fe(SCN)_3\rightleftharpoons Fe^{3+}+3SCN^-$　$K=10^{-3}$。下列关于该实验的分析不正确的是　（　　）



A.①中产生白色沉淀的原因是 $c(Ag^+)\cdot c(SCN^-)>K_{sp}(AgSCN)$

B.②中颜色变化说明上层清液中有 SCN^-

C. $Fe^{3+}+3AgSCN\rightleftharpoons Fe(SCN)_3+3Ag^+$　$K=10^{-33}$

D.该实验可以证明 AgI 比 AgSCN 更难溶

D　**解析**：沉淀生成的条件是 $Q>K_{sp}$，①中产生白色沉淀，说明 $Q=c(Ag^+)\cdot c(SCN^-)>K_{sp}(AgSCN)$，A 正确；②中溶液变红，说明生成了 $Fe(SCN)_3$，证明上层清液中有 SCN^-，B 正确；(ⅰ)$Fe(SCN)_3\rightleftharpoons Fe^{3+}+3SCN^-$　$K=10^{-3}$，(ⅱ)$AgSCN\rightleftharpoons Ag^++SCN^-$　$K_{sp}(AgSCN)=1.0\times10^{-12}$，由(ⅱ)×3−(ⅰ)得到 $Fe^{3+}+3AgSCN\rightleftharpoons Fe(SCN)_3+3Ag^+$，其平衡常数 $K'=\dfrac{K_{sp}^3(AgSCN)}{K}=\dfrac{(1.0\times10^{-12})^3}{10^{-3}}=10^{-33}$，C 正确；由于题干未明确反应物用量，若①中 $AgNO_3$ 过量，余下浊液中 Ag^+ 浓度较大，加入 KI 溶液生成 AgI 沉淀，不能说明 AgI 比 AgSCN 更难溶，D 错误。

拓展提高

5. 下表是三种物质的溶解度(20 ℃)。下列说法正确的是　（　　）

物质	$MgCl_2$	$Mg(OH)_2$	$MgCO_3$
溶解度/g	74	0.000 84	0.01

A.已知 $MgCO_3$ 的 $K_{sp}=6.82\times10^{-6}$，则所有含有固体 $MgCO_3$ 的溶液中，都有 $c(Mg^{2+})=c(CO_3^{2-})$，且 $c(Mg^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})=6.82\times10^{-6}$

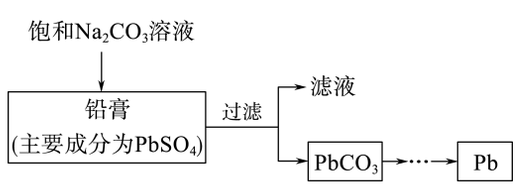
B.将表中三种物质与水混合，加热、灼烧，最终的固体产物相同

C.除去粗盐中含有的 $MgCl_2$ 杂质，最佳除杂试剂为 Na_2CO_3 溶液

D.用石灰水处理含有 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的硬水，发生反应的离子方程式为 $Mg^{2+}+2HCO_3^-+Ca^{2+}+2OH^-=\!=\!=CaCO_3\downarrow+MgCO_3\downarrow+2H_2O$

B　**解析**：A 项，$c(Mg^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})=6.82\times10^{-6}$，但不一定都有 $c(Mg^{2+})=c(CO_3^{2-})$；B 项，$MgCl_2+2H_2O\rightleftharpoons Mg(OH)_2+2HCl$，加热 $MgCl_2$ 溶液，平衡向右移动，最后打破平衡，蒸干后得到 $Mg(OH)_2$，灼烧 $Mg(OH)_2$，分解得到 MgO，$MgCO_3+2H_2O\rightleftharpoons Mg(OH)_2+H_2CO_3$，加热 $MgCO_3$ 溶液，平衡向右移动，最后打破平衡，蒸干后得到 $Mg(OH)_2$，灼烧后也得到 MgO，故三者最终的固体产物相同；C 项，溶解度：$Mg(OH)_2<MgCO_3$，故除去粗盐中含有的 $MgCl_2$ 杂质，最佳除杂试剂为 NaOH；D 项，用石灰水处理含有 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的硬水，发生反应的离子方程式为 $Mg^{2+}+2HCO_3^-+2Ca^{2+}+4OH^-=\!=\!=2CaCO_3\downarrow+Mg(OH)_2\downarrow+2H_2O$。

6. 工业上可通过如图流程回收铅蓄电池中的铅，下列有关说法不正确的是　（　　）



A.$PbSO_4$ 在水中存在沉淀溶解平衡：$PbSO_4(s)\rightleftharpoons Pb^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$

B.生成 $PbCO_3$ 的离子方程式为 $PbSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons PbCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$

C.滤液中不存在 Pb^{2+}

D.pH：滤液<饱和 Na_2CO_3 溶液

C　**解析**：$PbSO_4$ 在水中存在沉淀溶解平衡：$PbSO_4(s)\rightleftharpoons Pb^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$，A 正确；铅膏(主要成分为 $PbSO_4$)中加入饱和 Na_2CO_3 溶液，过滤得到 $PbCO_3$，则生成 $PbCO_3$ 的反应的离子方程式为 $PbSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons PbCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$，B 正确；$PbSO_4$、$PbCO_3$ 都难溶于水，在水中都存在沉淀溶解平衡，故滤液中仍存在 Pb^{2+}，C 错误；滤液中溶质主要为 Na_2SO_4，含有少量 CO_3^{2-}，其中

$c(CO_3^{2-})$小于饱和 Na_2CO_3 溶液中的 $c(CO_3^{2-})$，CO_3^{2-} 水解产生 OH^-，pH：滤液＜饱和 Na_2CO_3 溶液，D 正确。

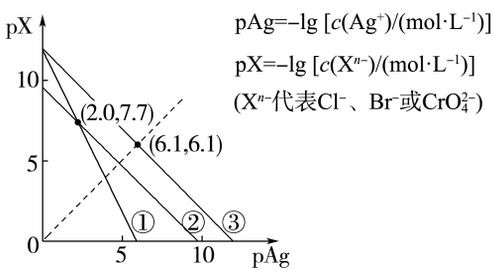
创新应用

7. 25 ℃下，AgCl、AgBr 和 Ag_2CrO_4 的沉淀溶解平衡曲线如图所示。某实验小组以 K_2CrO_4 为指示剂，用 $AgNO_3$ 标准溶液分别滴定含 Cl^- 水样、含 Br^- 水样。

已知：①Ag_2CrO_4 为砖红色沉淀；

②相同条件下 AgCl 的溶解度大于 AgBr；

③25 ℃时，$pK_{a1}(H_2CrO_4)=0.7$，$pK_{a2}(H_2CrO_4)=6.5$。



下列说法错误的是（　　）

A. 曲线②为 AgCl 的沉淀溶解平衡曲线

B. 反应 $Ag_2CrO_4+H^+ \rightleftharpoons 2Ag^+ + HCrO_4^-$ 的平衡常数 $K=10^{-5.2}$

C. 滴定 Cl^- 时，理论上混合液中指示剂浓度不宜超过 $10^{-2.0}$ mol·L^{-1}

D. 滴定 Br^- 达终点时，溶液中 $\dfrac{c(Br^-)}{c(CrO_4^{2-})}=10^{-0.5}$

D　**解析**：AgCl 和 AgBr 中阴、阳离子个数比均为 1∶1，则二者的沉淀溶解平衡曲线平行，所以①为 Ag_2CrO_4 沉淀溶解平衡曲线，相同条件下，AgCl 溶解度大于 AgBr，即 $K_{sp}(AgCl)>K_{sp}(AgBr)$，所以②为 AgCl 沉淀溶解平衡曲线，则③为 AgBr 沉淀溶解平衡曲线，根据①上的点(2.0，7.7)，可求得 $K_{sp}(Ag_2CrO_4)=c^2(Ag^+)\cdot c(CrO_4^{2-})=(10^{-2})^2\times 10^{-7.7}=10^{-11.7}$，根据②上的点(2.0，7.7)，可求得 $K_{sp}(AgCl)=c(Ag^+)\cdot c(Cl^-)=10^{-2}\times 10^{-7.7}=10^{-9.7}$，根据③上的点(6.1，6.1)，可求得 $K_{sp}(AgBr)=c(Ag^+)\cdot c(Br^-)=10^{-6.1}\times 10^{-6.1}=10^{-12.2}$。由分析得，曲线②为 AgCl 沉淀溶解平衡曲线，故 A 正确；反应 $Ag_2CrO_4+H^+ \rightleftharpoons 2Ag^+ + HCrO_4^-$ 的平衡常数 $K=\dfrac{c^2(Ag^+)\cdot c(HCrO_4^-)}{c(H^+)}=\dfrac{c^2(Ag^+)\cdot c(CrO_4^{2-})\cdot c(HCrO_4^-)}{c(H^+)\cdot c(CrO_4^{2-})}=\dfrac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{K_{a2}(H_2CrO_4)}=\dfrac{10^{-11.7}}{10^{-6.5}}=10^{-5.2}$，故 B 正确；当 Cl^- 恰好滴定完全时，$c(Ag^+)=\sqrt{K_{sp}(AgCl)}=10^{-4.85}$ mol·L^{-1}，即 $c(CrO_4^{2-})=\dfrac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{c^2(Ag^+)}=\dfrac{10^{-11.7}}{(10^{-4.85})^2}$ mol·L^{-1} $=10^{-2}$ mol·L^{-1}，因此，指示剂的浓度不宜超过 $10^{-2.0}$ mol·L^{-1}，故 C 正确；滴定 Br^- 达终点时，$c(Ag^+)=c(Br^-)=\sqrt{K_{sp}(AgBr)}=10^{-6.1}$ mol·L^{-1}，即 $c(CrO_4^{2-})=\dfrac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{c^2(Ag^+)}=\dfrac{10^{-11.7}}{(10^{-6.1})^2}$ mol·L^{-1} $=10^{0.5}$ mol·L^{-1}，$\dfrac{c(Br^-)}{c(CrO_4^{2-})}=\dfrac{10^{-6.1}}{10^{0.5}}=10^{-6.6}$，故 D 错误。

迁·移·应·用

考点1　酸碱中和滴定及其拓展应用

【教考衔接】

教材第三章第二节详细介绍了酸碱中和滴定的原理及应用。高考中高频考点主要集中在：滴定管的使用、氧化还原滴定原理及误差分析等。

【典例示范】

【例1】（2025·海南卷）$NaNO_3$-$NaNO_2$ 混合熔盐是“中国光塔（光热发电）”的基本热媒介质。其准确组成是保障光塔稳定运行的重要参数，熔盐中组分含量测定，可按如下流程进行。

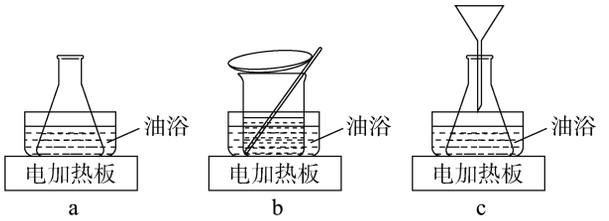
取样 → 称量a g（精确至±1mg） → 溶解 → 过滤 → 定容 → 量液
- 量液 → 转化→蒸干驱酸→溶解→银量法
- 量液 → 氧化→避光静置→$Na_2S_2O_3$滴定

回答问题：

(1)“称量”时应使用_____（填“台秤”或“分析天平”）。“过滤”操作中承接滤液需用_____（填仪器名称）。滤液定量转移至250 mL容量瓶，需要玻璃棒辅助，玻璃棒的作用是_____。定容得到混合盐样品溶液。

(2)熔盐中总硝态盐（$NaNO_3$-$NaNO_2$）含量测定

①准确量取25.00 mL混合盐样品溶液于装置_____（填字母序号）的反应容器中，加入过量盐酸，缓缓蒸干，完成由 Na^+ 将 Cl^- 定量固定的“转化”。“蒸干驱酸”产生 NO_x、HNO_3 及 HCl，需置于_____橱中进行，其废气需用_____溶液吸收。



②银量法的滴定剂为 $AgNO_3$ 标准液，指示剂为 K_2CrO_4，终点变化为乳白色至砖红色沉淀。滴定中，溶液pH应保持在6～9，原因是_____。

(3)熔盐中 $NaNO_2$ 含量测定

①测定

准确量取25.00 mL混合盐样品溶液于加有过量KI的碘量瓶中，加入10 mL稀 H_3PO_4 溶液，避光静置5 min完成“氧化”：$4H^+ + 2NO_2^- + 3I^- = I_3^- + 2NO\uparrow + 2H_2O$。用浓度为 c_1 mol·L^{-1} 的 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定，消耗体积为 V_1 mL，反应为 $2S_2O_3^{2-} + I_3^- = S_4O_6^{2-} + 3I^-$。

②空白测定

准确量取25.00 mL蒸馏水替换混合盐样品溶液，并重复上述“测定”过程，消耗 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液体积为 V_0 mL。

样品中 $NaNO_2$ 质量分数为_____。

解析：本实验第一步进行熔盐中总硝态盐（$NaNO_3$-$NaNO_2$）含量测定，将混合熔盐配制成250 mL溶液，根据 $n(Na)=n(N)$，用 Na^+ 将 Cl^- 定量固定的“转化”，再用 $AgNO_3$ 标准液滴定 Cl^-，进而测定（$NaNO_3$-$NaNO_2$）含量；第二步用过量的 I^- 将 NO_2^- 转化为NO，过量的碘离子用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定，进而测定熔盐中 $NaNO_2$ 含量测定，据此解答。(1)称量时要精确至±1 mg（±0.001 g）需使用可以精确到万分位的分析天平；过滤时常用“烧杯”收集滤液，便于后续定量转移；转移溶液时玻璃棒的作用为引流。

(2)①蒸干溶液应使用烧杯，锥形瓶底大口小，不利于蒸气溢出，且不方便搅拌，并且受热不均匀，易破裂；反应生成有毒气体时应在通风橱进行；废气为酸性气体，用NaOH溶液吸收即可。②pH大于9，银离子会转化为沉淀，pH小于6，铬酸根离子会转化为重铬酸根离子，影响滴定。(3)由题意得 $2Na_2S_2O_3 \sim I_3^- \sim 2NO_2^-$，所以减去空白对照后25.00 mL样品含有的 NO_2^- 物质的量为 $n(NaNO_2)=c_1(V_1-V_0)\times10^{-3}$ mol，样品中 $NaNO_2$ 的质量分数为

$\frac{\frac{250\ mL}{25.00\ mL}\times n(NaNO_2)\times M(NaNO_2)}{a}\times 100\%=\frac{69c_1(V_1-V_0)}{a}\%$。

答案:(1)分析天平　烧杯　引流

(2)①b　通风　氢氧化钠　②pH大于9,银离子会转化为沉淀,pH小于6,铬酸根离子会转化为重铬酸根离子,影响滴定

(3)$\frac{69c_1(V_1-V_0)}{a}\%$

【易错警示】

氧化还原反应滴定计算的注意事项

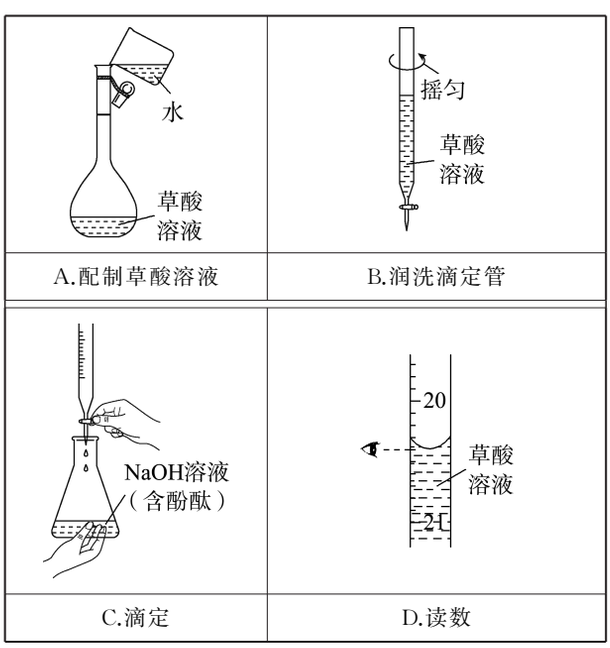
(1)通过原子守恒或得失电子守恒快速建立待测物和滴定试剂之间的定量关系。

(2)在代入数据进行计算时要留意所取待测物和滴定试剂物理量是否相同。

(3)结果表达要注意区别待测物给定的量与滴定时实际取用的量。

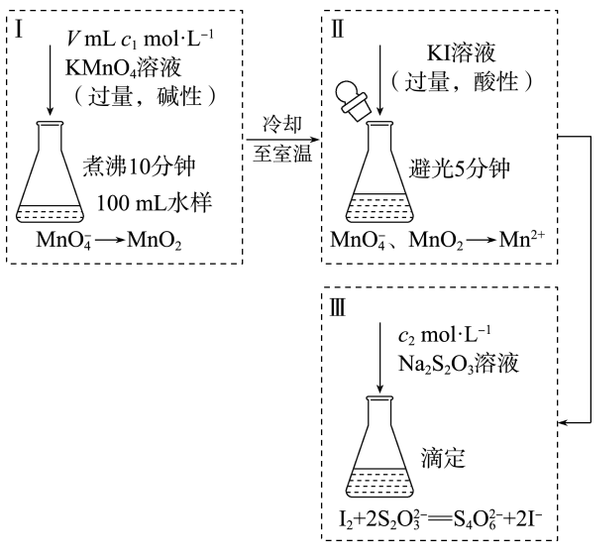
【针对训练】

1.(2025·江苏卷)用0.050 00 mol·L^{-1}草酸($H_2C_2O_4$)溶液滴定未知浓度的NaOH溶液。下列实验操作规范的是　(　　)



D　**解析**:转移液体时需要用玻璃棒引流,A错误;润洗滴定管时应取少量标准液于滴定管中,倾斜着转动滴定管进行润洗,B错误;滴定时,应手持锥形瓶上端轻微地摇动锥形瓶,不能手持锥形瓶底端摇动,C错误;读数时,眼睛平视滴定管凹液面最低点,D正确。

2.(2025·黑吉辽蒙卷)化学需氧量(COD)是衡量水体中有机物污染程度的指标之一,以水样消耗氧化剂的量折算成消耗O_2的量(单位为mg·L^{-1})来表示。碱性$KMnO_4$溶液不与Cl^-反应,可用于测定含Cl^-水样的COD,流程如图。



下列说法错误的是　(　　)

A.Ⅱ中发生的反应有$MnO_2+2I^-+4H^+=\!=\!=Mn^{2+}+I_2+2H_2O$

B.Ⅱ中避光、加盖可抑制I^-被O_2氧化及I_2的挥发

C.Ⅲ中消耗的$Na_2S_2O_3$越多,水样的COD值越高

D.若Ⅰ中为酸性条件,测得含Cl^-水样的COD值偏高

C　**解析**:Ⅰ中$KMnO_4$与水样中的有机物在碱性条件下反应得到MnO_2,溶液中$KMnO_4$有剩余,Ⅱ中在酸性条件下$KMnO_4$、MnO_2与I^-反应得到I_2单质和Mn^{2+},Ⅲ中生成的I_2再用$Na_2S_2O_3$溶液滴定。Ⅱ中MnO_4^-和MnO_2在酸性条件下与过量的KI反应得到I_2和Mn^{2+},存在反应$MnO_2+2I^-+4H^+=\!=\!=Mn^{2+}+I_2+2H_2O$,A正确;Ⅱ中避光防止$I_2$升华挥发,加盖防止$I^-$被氧气氧化,B正确;整个反应中,$KMnO_4$得电子生成$Mn^{2+}$,有机物和碘离子失去电子数目与$KMnO_4$得电子数目相等,Ⅲ中消耗的$Na_2S_2O_3$越多,说明生成的$I_2$越多,也说明有机物消耗的$KMnO_4$的量越少,水样的COD值越低,C错误;若Ⅰ中为酸性条件,Cl^-会与$KMnO_4$反应,水样的COD值偏高,D正确。

考点2　水溶液中的离子平衡及其影响因素

【教考衔接】

教材第三章详细介绍了水溶液中的电离平衡、水解平衡和沉淀溶解平衡。高考中高频考点主要集中在：溶液中各离子的浓度大小关系，溶液中的离子平衡和守恒关系，水溶液中各类常数的应用等，考查学生的平衡理论综合运用能力和分析计算能力。

【典例示范】

【例2】(2024·安徽卷)环境保护工程师研究利用Na_2S、FeS和H_2S处理水样中的Cd^{2+}。已知25 ℃时，H_2S饱和溶液浓度约为0.1 mol·L^{-1}，$K_{a1}(H_2S)=10^{-6.97}$，$K_{a2}(H_2S)=10^{-12.90}$，$K_{sp}(FeS)=10^{-17.20}$，$K_{sp}(CdS)=10^{-26.10}$。下列说法错误的是（　　）

A.Na_2S溶液中：$c(Na^+)+c(H^+)=c(OH^-)+c(HS^-)+2c(S^{2-})$

B.0.01 mol·L^{-1} Na_2S溶液中：$c(Na^+)>c(S^{2-})>c(OH^-)>c(HS^-)$

C.向$c(Cd^{2+})=0.01$ mol·L^{-1}的溶液中加入FeS，可使$c(Cd^{2+})<10^{-8}$ mol·L^{-1}

D.向$c(Cd^{2+})=0.01$ mol·L^{-1}的溶液中通入H_2S气体至饱和，所得溶液中：$c(H^+)>c(Cd^{2+})$

B　**解析**：Na_2S溶液中只有5种离子，分别是H^+、Na^+、OH^-、HS^-、S^{2-}，溶液是电中性的，存在电荷守恒，可表示为$c(Na^+)+c(H^+)=c(OH^-)+c(HS^-)+2c(S^{2-})$，A正确；0.01 mol·$L^{-1}$ Na_2S溶液中，S^{2-}水解使溶液呈碱性，其水解常数为$K_h=\frac{c(OH^-)\cdot c(HS^-)}{c(S^{2-})}=\frac{K_w}{K_{a2}}=\frac{10^{-14}}{10^{-12.9}}=10^{-1.1}$，根据硫元素守恒可知$c(HS^-)<10^{-1.1}$ mol·L^{-1}，所以$\frac{c(OH^-)}{c(S^{2-})}>1$，则$c(OH^-)>c(S^{2-})$，B不正确；$K_{sp}(FeS)$远远大于$K_{sp}(CdS)$，向$c(Cd^{2+})=0.01$ mol·L^{-1}的溶液中加入FeS时，可以发生沉淀的转化，该反应的平衡常数为$K=\frac{c(Fe^{2+})}{c(Cd^{2+})}=\frac{K_{sp}(FeS)}{K_{sp}(CdS)}=\frac{10^{-17.20}}{10^{-26.10}}=10^{8.9}\gg10^5$，因此该反应可以完全进行，CdS的饱和溶液中$c(Cd^{2+})=\sqrt{10^{-26.1}}$ mol·$L^{-1}=10^{-13.05}$ mol·L^{-1}，若加入足量FeS时，可使$c(Cd^{2+})<10^{-8}$ mol·L^{-1}，C正确；$Cd^{2+}(aq)+H_2S(g)\rightleftharpoons CdS(s)+2H^+(aq)$的平衡常数$K=\frac{c^2(H^+)}{c(Cd^{2+})\cdot c(H_2S)}=\frac{K_{a1}\cdot K_{a2}}{K_{sp}}=\frac{10^{-6.97}\times10^{-12.90}}{10^{-26.10}}=10^{6.23}\gg10^5$，该反应可以完全进行，因此，当向$c(Cd^{2+})=0.01$ mol·L^{-1}的溶液中通入H_2S气体至饱和，Cd^{2+}可以完全沉淀，所得溶液中$c(H^+)>c(Cd^{2+})$，D正确。

【针对训练】

3.CuCl微溶于水，但在Cl^-浓度较高的溶液中因形成$[CuCl_2]^-$和$[CuCl_3]^{2-}$而溶解。将适量CuCl完全溶于盐酸，得到含$[CuCl_2]^-$和$[CuCl_3]^{2-}$的溶液，下列叙述正确的是（　　）

A.加水稀释，$[CuCl_3]^{2-}$浓度一定下降

B.向溶液中加入少量NaCl固体，$[CuCl_2]^-$浓度一定上升

C.$H[CuCl_2]$的电离方程式为$H[CuCl_2]=\!=\!=H^++Cu^++2Cl^-$

D.体系中，$c(Cu^+)+c(H^+)=c(Cl^-)+c\{[CuCl_2]^-\}+c\{[CuCl_3]^{2-}\}+c(OH^-)$

A　**解析**：加水稀释，溶液体积变大，$[CuCl_3]^{2-}$浓度一定下降，A正确；加入NaCl会增加Cl^-浓度，可能促使$[CuCl_2]^-$转化为$[CuCl_3]^{2-}$，$[CuCl_2]^-$浓度不一定上升，B错误；$H[CuCl_2]$应电离为H^+和$[CuCl_2]^-$，电离方程式错误，C错误；由电荷守恒得$c(Cu^+)+c(H^+)=c(Cl^-)+c\{[CuCl_2]^-\}+2c\{[CuCl_3]^{2-}\}+c(OH^-)$，D错误。

考点3　水溶液中的各类图像的综合考查

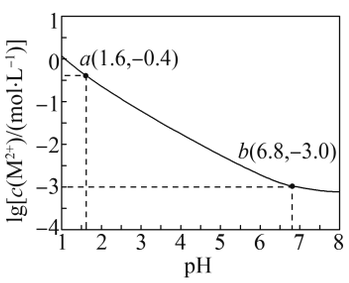
【教考衔接】

教材第三章详细介绍了水溶液中的离子平衡。高考中高频考点主要集中在：以滴定过程中的pH变化曲线、分布分数曲线、对数图像变化曲线等为载体考查水溶液中各粒子浓度大小或守恒关系。考查学生对平衡知识的理解和应用能力，以及提取和分析图像信息的能力。

【典例示范】

【例3】(2025·安徽卷)H_2A是二元弱酸，M^{2+}不发生水解。25 ℃时，向足量的难溶盐MA粉末中加入稀盐酸，平衡时溶液中$\lg[c(M^{2+})/(mol\cdot L^{-1})]$与pH的关系如下图所示。

已知25 ℃时，$K_{a1}(H_2A)=10^{-1.6}$，$K_{a2}(H_2A)=10^{-6.8}$，$\lg 2\approx0.3$。下列说法正确的是　　(　　)



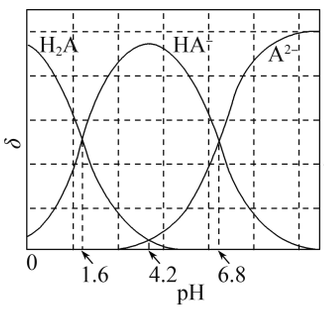
A.25 ℃时，MA的溶度积常数$K_{sp}(MA)\approx10^{-6.3}$

B.pH=1.6时，溶液中$c(M^{2+})>c(Cl^-)>c(HA^-)>c(A^{2-})$

C.pH=4.5时，溶液中$c(HA^-)>c(H_2A)>c(A^{2-})$

D.pH=6.8时，溶液中$c(H^+)+2c(HA^-)+c(H_2A)=c(OH^-)+c(Cl^-)$

A　**解析**：MA存在沉淀溶解平衡：$MA(s)\rightleftharpoons M^{2+}(aq)+A^{2-}(aq)$，向足量的难溶盐MA粉末中加入稀盐酸，发生反应$A^{2-}+H^+\rightleftharpoons HA^-$，继续加盐酸发生反应$HA^-+H^+\rightleftharpoons H_2A$，由$K_{a1}(H_2A)=10^{-1.6}$可知，当$c(H_2A)=c(HA^-)$时，pH=1.6，$K_{a2}(H_2A)=10^{-6.8}$，则$c(A^{2-})=c(HA^-)$时，pH=6.8，$K_{a1}\cdot K_{a2}=\dfrac{c(A^{2-})\times c^2(H^+)}{c(H_2A)}=10^{-8.4}$，当$c(A^{2-})=c(H_2A)$时，pH=4.2，则可将图像转化为



。溶液中存在元素守恒：$c(M^{2+})=c(H_2A)+c(HA^-)+c(A^{2-})$，当pH=6.8时，$c(HA^-)=c(A^{2-})$，$c(H_2A)$很小，可忽略不计，则$c(M^{2+})=2c(A^{2-})=10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$，$K_{sp}(MA)=c(M^{2+})\times c(A^{2-})=10^{-3}\times\dfrac{1}{2}\times10^{-3}=\dfrac{1}{2}\times10^{-6}$，$p[K_{sp}(MA)]=-6-\lg 2\approx-6.3$，则$K_{sp}(MA)\approx10^{-6.3}$，A正确；根据元素守恒：$c(M^{2+})=c(H_2A)+c(HA^-)+c(A^{2-})$，$c(M^{2+})>c(HA^-)$，由图像可知，pH=1.6时，$c(HA^-)>c(A^{2-})$成立，由电荷守恒：$c(H^+)+2c(M^{2+})=c(Cl^-)+c(HA^-)+2c(A^{2-})+c(OH^-)$，则$c(H_2A)+c(H^+)+c(M^{2+})=c(Cl^-)+c(A^{2-})+c(OH^-)$，由图像可知，$c(H_2A)>c(A^{2-})$且$c(H^+)>c(OH^-)$，则$c(M^{2+})<c(Cl^-)$，故离子浓度顺序：$c(Cl^-)>c(M^{2+})>c(HA^-)>c(A^{2-})$，B错误；由图像可知，pH=4.5时，溶液中$c(HA^-)>c(A^{2-})>c(H_2A)$，C错误；pH=6.8时，$c(HA^-)=c(A^{2-})$，根据电荷守恒关系：$c(H^+)+2c(M^{2+})=c(Cl^-)+c(HA^-)+2c(A^{2-})+c(OH^-)$，将元素守恒关系式代入，得到$c(H^+)+2[c(H_2A)+c(HA^-)+c(A^{2-})]=c(Cl^-)+c(HA^-)+2c(A^{2-})+c(OH^-)$，化简得到$c(H^+)+2c(H_2A)+c(HA^-)=c(Cl^-)+c(OH^-)$，D错误。

【归纳总结】

解答复杂图像题应注意的几个要点

(1)复杂图像五看：一看面(坐标)，二看线(变化趋势)，三看点(起点、交点、终点)，四看辅助线，五看量(数据)。如坐标表示的有$c(M)$、$\alpha(M)$、$\lg c(M)$、$\lg\dfrac{c(M)}{c(N)}$、pM、$\lg\dfrac{V}{V_0}$等，不同符号表示的意义不同。

(2)pH:可以得出$c(H^+)$;通过比较溶质的物质的量浓度可判断其是强电解质还是弱电解质。

(3)交点:相交的两种物质的某量相等,常进行相互代换用于计算。

(4)pH=7:常温下表示溶液显中性,此时,$c(H^+)=c(OH^-)$,在等式中常进行抵消。

(5)数据与浓度符号的转化:在坐标图中,标明了某种物质的量,一般要用标明的量进行分析。

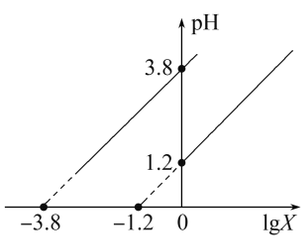
(6)守恒:元素守恒,电荷守恒,质子守恒。

(7)善于结合题干、图像信息找到各反应的平衡常数之间的关系。在解决复杂平衡问题时,可先写出各平衡常数的表达式,分析各平衡常数表达式中相同量的位置,思考能否通过平衡常数的组合与推导得到只含已知量或自变量更少的关系式,可能会起到事半功倍的效果。

【针对训练】

4.(2025·湖南卷)草酸广泛应用于食品、药品等领域。常温下,通过下列实验探究草酸的性质:

实验1:向10 mL 0.2 mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$溶液中滴入一定量0.2 mol·L^{-1} KOH溶液。混合溶液的pH与lg $X\left[X=\dfrac{c(HC_2O_4^-)}{c(H_2C_2O_4)}$或$\dfrac{c(C_2O_4^{2-})}{c(HC_2O_4^-)}\right]$的关系如图所示。



实验2:向10 m L 0.2 mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$溶液中加入10 mL 0.2 mol·L^{-1} $BaCl_2$溶液。

已知:25 ℃时,$K_{sp}(BaC_2O_4)=10^{-7.6}$。混合后溶液体积变化忽略不计。

下列说法错误的是　　(　　)

A.实验1,当溶液中$c(H_2C_2O_4)=c(C_2O_4^{2-})$时,pH=2.5

B.实验1,当溶液呈中性时:$c(C_2O_4^{2-})>c(HC_2O_4^-)>c(H_2C_2O_4)$

C.实验2,溶液中有沉淀生成

D.实验2,溶液中存在:$2c(Ba^{2+})+c(H^+)=c(Cl^-)+c(HC_2O_4^-)+2c(C_2O_4^{2-})$

D　**解析**:$K_{a1}=\dfrac{c(HC_2O_4^-)c(H^+)}{c(H_2C_2O_4)}$、$K_{a2}=\dfrac{c(C_2O_4^{2-})c(H^+)}{c(HC_2O_4^-)}$,根据$K_{a1}>K_{a2}$可知,当lg $X=0$时,K_{a1}对应的$c(H^+)$大,pH数值小,因此$K_{a1}=10^{-1.2}$,$K_{a2}=10^{-3.8}$。$K_{a1}\times K_{a2}=\dfrac{c(HC_2O_4^-)c(H^+)}{c(H_2C_2O_4)}\times\dfrac{c(C_2O_4^{2-})c(H^+)}{c(HC_2O_4^-)}=\dfrac{c(C_2O_4^{2-})c^2(H^+)}{c(H_2C_2O_4)}=10^{-1.2}\times10^{-3.8}=10^{-5.0}$,当溶液中$c(H_2C_2O_4)=c(C_2O_4^{2-})$时,$c(H^+)=10^{-2.5}$ mol·L^{-1},pH=2.5,A正确;当溶液呈中性时,$c(H^+)=10^{-7}$ mol·L^{-1},由两步电离平衡常数可知,$\dfrac{c(HC_2O_4^-)}{c(H_2C_2O_4)}=\dfrac{10^{-1.2}}{10^{-7}}>1$,则$c(HC_2O_4^-)>c(H_2C_2O_4)$,同理,$\dfrac{c(C_2O_4^{2-})}{c(HC_2O_4^-)}=\dfrac{10^{-3.8}}{10^{-7}}>1$,则$c(C_2O_4^{2-})>c(HC_2O_4^-)$,故$c(C_2O_4^{2-})>c(HC_2O_4^-)>c(H_2C_2O_4)$,B正确;实验2,两溶液等体积混合,$c(H_2C_2O_4)=c(Ba^{2+})=0.1$ mol·L^{-1},$H_2C_2O_4$会电离产生$C_2O_4^{2-}$,设电离产生的$c(C_2O_4^{2-})=x$ mol·L^{-1},列三段式:

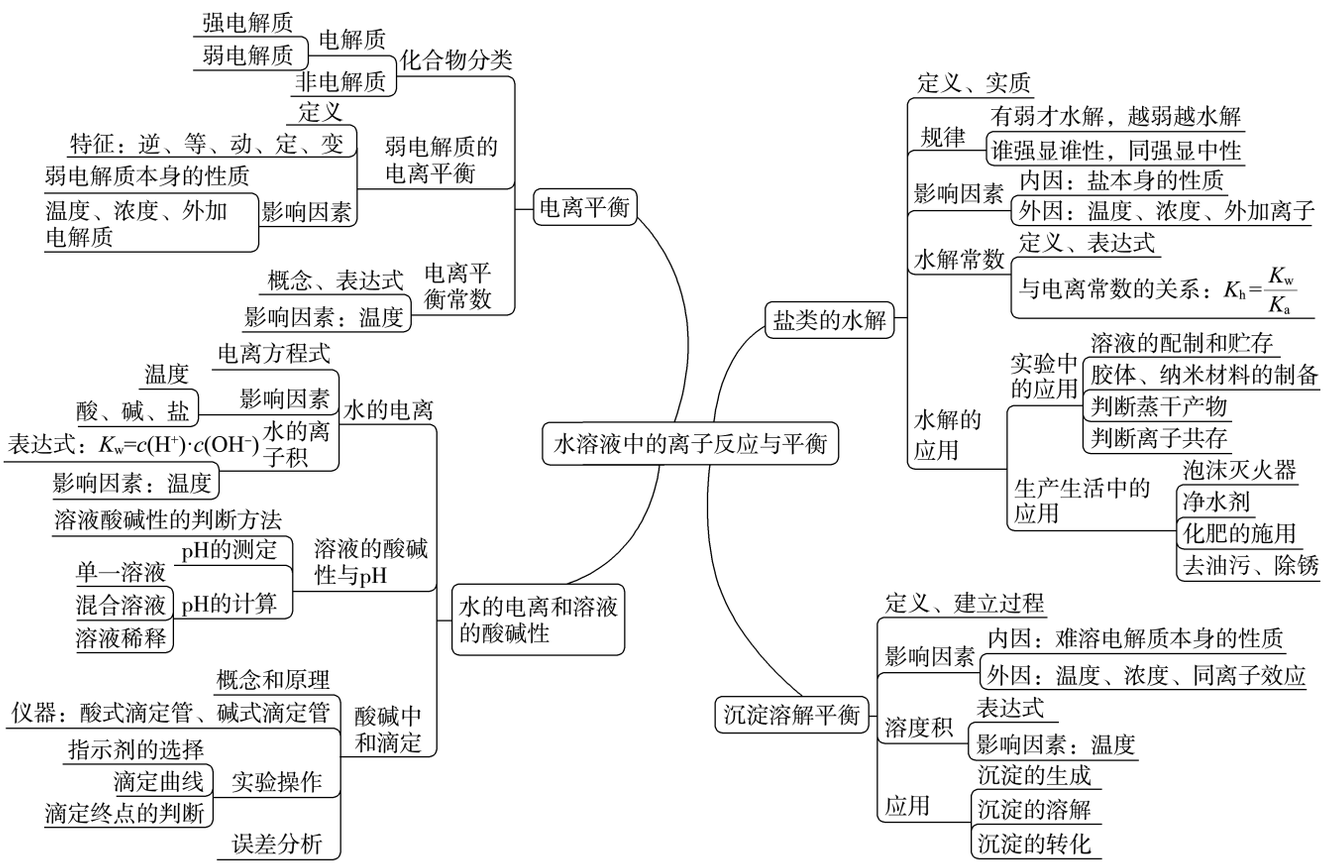
	$H_2C_2O_4\rightleftharpoons$	$2H^+$	$+C_2O_4^{2-}$
起始/(mol·L^{-1})	0.1	0	0
变化/(mol·L^{-1})	x	$2x$	x
平衡/(mol·L^{-1})	$0.1-x$	$2x$	x

则$\dfrac{4x^3}{0.1-x}=10^{-5.0}$,$x\approx0.01$,故$Q=c(Ba^{2+})\times c(C_2O_4^{2-})\approx0.1\times0.01=10^{-3}>K_{sp}(BaC_2O_4)=10^{-7.6}$,故有沉淀生成,C正确;溶液2中存在电荷守恒,选项所列等式中右侧缺少了$c(OH^-)$,D错误。

★★★

重 · 构 · 拓 · 展

多维体系构建


水溶液中的离子反应与平衡
电离平衡
化合物分类
强电解质
弱电解质
电解质
非电解质
弱电解质的电离平衡
定义
特征：逆、等、动、定、变
弱电解质本身的性质
影响因素
温度、浓度、外加电解质
电离平衡常数
概念、表达式
影响因素：温度
水的电离和溶液的酸碱性
水的电离
电离方程式
影响因素
温度
酸、碱、盐
水的离子积
表达式：$K_w=c(H^+)\cdot c(OH^-)$
影响因素：温度
溶液的酸碱性与pH
溶液酸碱性的判断方法
pH的测定
pH的计算
单一溶液
混合溶液
溶液稀释
酸碱中和滴定
概念和原理
仪器：酸式滴定管、碱式滴定管
指示剂的选择
实验操作
滴定曲线
滴定终点的判断
误差分析
盐类的水解
定义、实质
规律
有弱才水解，越弱越水解
谁强显谁性，同强显中性
影响因素
内因：盐本身的性质
外因：温度、浓度、外加离子
水解常数
定义、表达式
与电离常数的关系：$K_h=\frac{K_w}{K_a}$
水解的应用
实验中的应用
溶液的配制和贮存
胶体、纳米材料的制备
判断蒸干产物
判断离子共存
生产生活中的应用
泡沫灭火器
净水剂
化肥的施用
去油污、除锈
沉淀溶解平衡
定义、建立过程
影响因素
内因：难溶电解质本身的性质
外因：温度、浓度、同离子效应
溶度积
表达式
影响因素：温度
应用
沉淀的生成
沉淀的溶解
沉淀的转化

单元测试卷(三)

(考查范围:第三章　时间:75 分钟　分值:100 分)

一、选择题:本题共 15 小题,每小题 3 分,共 45 分。每小题只有一个选项符合题目要求。

1.食盐、蔗糖、醋酸、纯碱、84 消毒液等是居民经常使用的物质,下列有关说法不正确的是　(　　)

A.蔗糖是非电解质

B.醋酸中存在 CH_3COOH 分子

C.固体纯碱能导电

D.84 消毒液中的有效成分 NaClO 是强电解质

C　**解析**:纯碱是强电解质,但固体纯碱中没有自由移动的离子,不能导电。

2.化学的实用性表现在它与人们的生活紧密联系。下列常用物质的主要化学成分溶于水后对水的电离有抑制作用的是　(　　)

A.明矾　　B.苏打

C.84 消毒液　　D.洁厕灵

D　**解析**:明矾是 $KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$,其中 Al^{3+} 发生水解,促进水的电离,故 A 错误;苏打是 Na_2CO_3,CO_3^{2-} 发生水解,促进水的电离,故 B 错误;84 消毒液的主要成分是 NaClO,ClO^- 发生水解,促进水的电离,故 C 错误;洁厕灵主要成分是 HCl,抑制水的电离,故 D 正确。

3.常温下,向 100 mL 0.1 mol·L^{-1} 氨水中加水稀释至 100 倍后,下列说法正确的是　(　　)

A.稀释后,溶液的 pH 增大

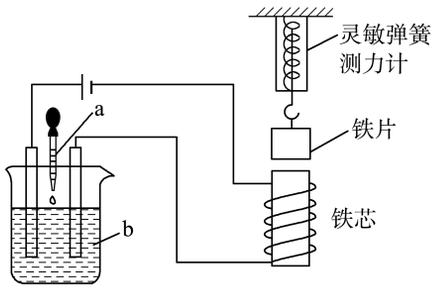
B.稀释后,溶液的导电能力增强

C.稀释后,溶液中 $c(NH_4^+)$ 增大

D.稀释后,$\dfrac{c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)}$ 增大

D　**解析**:加水稀释,$NH_3\cdot H_2O$ 的电离平衡正向移动,溶液中 OH^-、NH_4^+ 的浓度均减小,溶液的导电能力减弱,溶液的 pH 减小,则 A、B、C 均错误;稀释过程中,平衡正向移动,$n(OH^-)$ 增大,$n(NH_3\cdot H_2O)$ 减小,对于二者来说,溶液的体积相同,则有 $\dfrac{c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)}$ 增大,D 正确。

4.如图所示,向烧杯内的溶液 b 中加入等浓度的溶液 a 时,灵敏弹簧测力计的读数先逐渐变小,然后又逐渐变大,则溶液 a、b 分别是　(　　)



A.NaOH、Na_2SO_4　　B.$BaCl_2$、NaOH

C.$Ba(OH)_2$、H_2SO_4　　D.$NH_3\cdot H_2O$、CH_3COOH

C　**解析**:溶液中离子浓度越大,溶液的导电性越强,则电磁铁的磁性越强,弹簧测力计的读数越大。A、B 项中两者不反应,溶液的导电性变化不大,不符合题意;C 项中二者反应生成 $BaSO_4$、H_2O,溶液导电能力减弱,弹簧测力计的读数变小,当 $Ba(OH)_2$ 和 H_2SO_4 恰好完全反应后,继续滴加 $Ba(OH)_2$ 溶液,离子浓度又增大,溶液导电能力增强,弹簧测力计的读数变大,符合题意;D 项中因 $NH_3\cdot H_2O$ 是弱碱,CH_3COOH 为弱酸,导电能力均较弱,向 CH_3COOH 溶液中滴加氨水,因生成的 CH_3COONH_4 是可溶性盐,溶液导电能力增强,所以弹簧测力计的读数由小变大,不符合题意。

5.下列说法正确的是　(　　)

A.由于 $K_{sp}(ZnS)>K_{sp}(CuS)$,因此 ZnS 沉淀在一定条件下可转化为 CuS 沉淀

B.pH=4 的醋酸溶液,稀释 10 倍后 pH=5

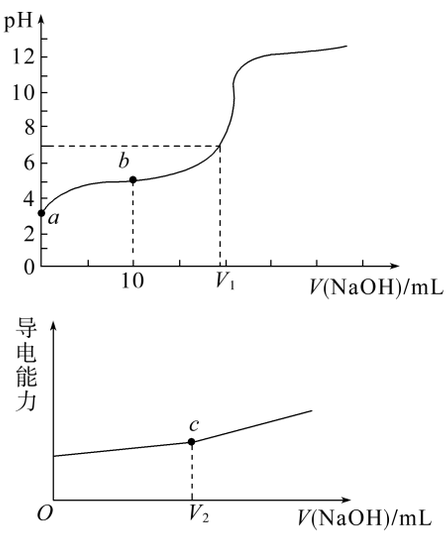
C.用 pH 相等的盐酸、醋酸分别中和等体积等浓度的 NaOH 溶液,消耗两种酸的体积大小关系:V(盐酸)<V(醋酸)

D.用标准盐酸滴定 NaOH 溶液测其浓度时,酸式滴定管用蒸馏水洗涤后,没用标准盐酸润洗,直接装标准盐酸滴定,所测的碱液浓度偏低

A　**解析**:A 项,相同类型的难溶电解质,沉淀向着溶解度减小的方向转化,正确;B 项,醋酸是弱电解质,醋酸溶液中存在电离平衡,加水稀释促进醋酸电离,所以稀释后溶液的 pH 小于 5,错误;C 项,pH 相等的盐酸、醋酸,醋酸的浓度大于氢离子浓度,HCl 的浓度等于氢离子浓度,所以醋酸的浓度大于 HCl 的浓度,因此,消耗两种酸的体积大小关

系：V(盐酸)>V(醋酸)，错误；D项，如果不用标准液润洗滴定管会导致盐酸浓度降低，则消耗盐酸体积偏大，依据c(待测)=$\frac{c(\text{标准})V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$，测量结果偏高，错误。

6. 25 ℃时，向20.00 mL 0.10 mol·L^{-1} HA溶液中逐滴加入0.10 mol·L^{-1} NaOH溶液，同时分别测得溶液pH和导电能力的变化如图所示。下列说法不正确的是（　　）



A.a点对应溶液的pH为3，说明HA是弱酸

B.b点对应的溶液中：c(A$^-$)<c(Na$^+$)<c(HA)

C.c点对应的溶液中：c(A$^-$)+c(HA)=c(Na$^+$)

D.根据溶液pH和导电能力的变化可推断：V_1<V_2

B　**解析**：0.10 mol·L^{-1} HA溶液的pH=3，HA为弱酸，A正确；b点溶液中溶质为等物质的量浓度的HA、NaA，混合溶液的pH<7，溶液呈酸性，HA的电离程度大于A$^-$水解程度，c(A$^-$)>c(Na$^+$)>c(HA)，B错误；c点溶液导电能力出现拐点，此时酸碱恰好完全反应生成NaA，溶液中存在元素守恒：c(A$^-$)+c(HA)=c(Na$^+$)，C正确；NaA溶液呈碱性，要使酸碱混合溶液呈中性，HA应该稍微过量，则V_1<20.00 mL，c点时酸碱恰好完全反应生成NaA，酸碱溶液的体积相等，则V_2=20.00 mL，所以V_1<V_2，D正确。

7. 25 ℃时，按下表配制两份溶液。

一元弱酸溶液	加入的NaOH溶液	混合后所得溶液的pH
HA 10.0 mL 0.20 mol·L^{-1}	5.0 mL 0.20 mol·L^{-1}	溶液Ⅰ　pH=5.0
HB 10.0 mL 0.20 mol·L^{-1}	5.0 mL 0.20 mol·L^{-1}	溶液Ⅱ　pH=4.0

下列说法错误的是（　　）

A.溶液Ⅰ中，c(A$^-$)>c(Na$^+$)>c(H$^+$)>c(OH$^-$)

B.溶液Ⅰ和溶液Ⅱ的pH相差1.0，说明$\frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})}$=10

C.溶液Ⅰ和溶液Ⅱ混合：c(Na$^+$)+c(H$^+$)=c(A$^-$)+c(B$^-$)+c(OH$^-$)

D.溶液Ⅰ和溶液Ⅱ混合：c(HA)>c(HB)

B　**解析**：根据电荷守恒可知，溶液Ⅰ中c(Na$^+$)+c(H$^+$)=c(OH$^-$)+c(A$^-$)，由于pH=5.0，溶液显酸性，c(H$^+$)>c(OH$^-$)，则c(A$^-$)>c(Na$^+$)>c(H$^+$)>c(OH$^-$)，A正确；由于溶液Ⅰ、Ⅱ的pH分别为5.0和4.0，所以K_a(HA)<K_a(HB)，$\frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})}$<1，B错误；由电荷守恒可知，溶液Ⅰ和溶液Ⅱ混合后的溶液中，c(Na$^+$)+c(H$^+$)=c(A$^-$)+c(B$^-$)+c(OH$^-$)，C正确；根据K_a(HA)<K_a(HB)，酸性：HA<HB，HB与NaA反应生成HA，则溶液Ⅰ、Ⅱ混合后必有c(HA)>c(HB)，D正确。

8. 鸡没有汗腺，夏季时只能依赖“喘息”调节体温，鸡过度地呼出CO_2，使下列有关平衡向左移动，导致蛋壳变薄。澳大利亚学者研究发现，夏季给鸡喂食某种“饮料”会使蛋壳变厚。下列说法不正确的是（　　）

$CO_2(g)\rightleftharpoons CO_2(aq)$；$CO_2(aq)+H_2O\rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$；$H_2CO_3(aq)\rightleftharpoons H^+(aq)+HCO_3^-(aq)$；$HCO_3^-(aq)\rightleftharpoons H^+(aq)+CO_3^{2-}(aq)$；$Ca^{2+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons CaCO_3(s)$(蛋壳)。

A.这种“饮料”可能是澄清石灰水

B.在高海拔地区生长的鸡与在平原地区生长的鸡相比，后者体内的HCO_3^-浓度可能更大

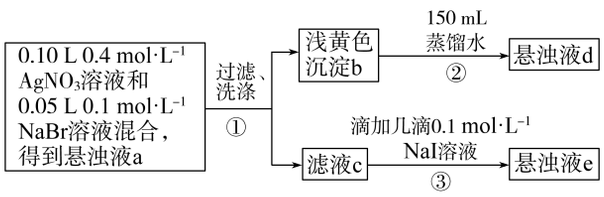
C.常温下，CO_2的水溶液中由水电离出的c(H$^+$)与c(OH$^-$)的乘积为1×10^{-14}

D.食醋能使鸡蛋壳“软化”并产生气泡，说明CH_3COOH的K_a大于H_2CO_3的K_{a1}

C　**解析**：给鸡喂食澄清石灰水可使Ca^{2+}浓度增大，平衡$Ca^{2+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons CaCO_3(s)$(蛋壳)向右移动，故这种“饮料”可能是澄清石灰水，A项正确；平原地区的气压比高海拔地区的气压高，气压升高，CO_2的溶解度增大，则H_2CO_3的浓度增大，H_2CO_3的电离平衡以第一步电离为主，则电离平衡$H_2CO_3(aq)\rightleftharpoons H^+(aq)+HCO_3^-(aq)$正向移

动，HCO_3^- 浓度增大，B项正确；常温下，CO_2 的水溶液显酸性，对水的电离有抑制作用，则由水电离出的 $c(H^+)$ 与 $c(OH^-)$ 的乘积小于 1×10^{-14}，C项错误；食醋能使鸡蛋壳“软化”并产生气泡，说明醋酸的酸性强于碳酸，故 CH_3COOH 的 K_a 大于 H_2CO_3 的 K_{a1}，D项正确。

9. 某中学化学社进行沉淀溶解平衡相关实验，操作流程如图所示。下列说法正确的是（　　）



已知：常温下，$K_{sp}(AgCl)=1.8\times10^{-10}$，$K_{sp}(AgBr)=5.4\times10^{-13}$，$K_{sp}(AgI)=8.5\times10^{-17}$。

A.悬浊液a中 $c(Br^-)$ 与悬浊液d中 $c(Br^-)$ 相等

B.步骤③可以证明 $K_{sp}(AgBr)>K_{sp}(AgI)$

C.向悬浊液e中滴加几滴0.1 mol·L^{-1} NaCl溶液，观察到黄色沉淀转化为白色沉淀

D.向悬浊液d中加入少量NaI溶液，至沉淀颜色不变时，$\dfrac{c(I^-)}{c(Br^-)}=\dfrac{8.5\times10^{-4}}{5.4}$

D　**解析**：AgBr沉淀b加入水得饱和AgBr悬浊液d，而悬浊液a中 $AgNO_3$ 过量，存在同离子效应，$AgBr(s)\rightleftharpoons Ag^+(aq)+Br^-(aq)$ 的平衡左移，$c(Br^-)$ 降低，悬浊液a中 $c(Br^-)$ 比悬浊液d中小，A错误；悬浊液a中 $AgNO_3$ 过量，步骤③产生的黄色沉淀是滤液c中 Ag^+ 与 I^- 反应生成的，不能说明 $K_{sp}(AgBr)>K_{sp}(AgI)$，B错误；向滤液c中滴加几滴0.1 mol·L^{-1} NaI溶液，产生黄色沉淀AgI，此时悬浊液e中 $AgNO_3$ 仍过量，向悬浊液e中滴加几滴0.1 mol·L^{-1} NaCl溶液，会生成少量AgCl白色沉淀，AgI黄色沉淀不会转化，C错误；向悬浊液d中加入少量NaI溶液，发生沉淀转化反应：$AgBr(s)+I^-(aq)\rightleftharpoons AgI(s)+Br^-(aq)$，该反应的平衡常数 $K=\dfrac{c(Br^-)}{c(I^-)}=\dfrac{c(Ag^+)\cdot c(Br^-)}{c(Ag^+)\cdot c(I^-)}=\dfrac{K_{sp}(AgBr)}{K_{sp}(AgI)}=\dfrac{5.4}{8.5\times10^{-4}}$，则 $\dfrac{c(I^-)}{c(Br^-)}=\dfrac{8.5\times10^{-4}}{5.4}$，D正确。

10. 25 ℃时，向20 mL浓度均为0.1 mol·L^{-1}的HCl和醋酸的混合溶液中逐滴加入0.1 mol·L^{-1}的NaOH溶液（醋酸的 $K_a=1.8\times10^{-5}$；用0.1 mol·L^{-1}的NaOH溶液滴定20 mL等浓度的盐酸，滴定终点的pH突跃范围为4.3～9.7）。下列说法不正确的是（　　）

A.恰好中和时，溶液呈碱性

B.滴加NaOH溶液至pH=4.3的过程中，发生反应的离子方程式为 $H^++OH^-=\!=\!=H_2O$

C.滴定过程中，$c(Cl^-)=c(CH_3COO^-)+c(CH_3COOH)$

D.pH=7时，$c(Na^+)>c(Cl^-)>c(CH_3COO^-)>c(CH_3COOH)$

B　**解析**：恰好中和时，生成氯化钠溶液和醋酸钠溶液，其中醋酸根离子会水解，溶液显碱性，A正确；滴加NaOH溶液至pH=4.3的过程中，若只发生反应 $H^++OH^-=\!=\!=H_2O$，则滴加NaOH溶液的体积为20 mL，根据电离常数，醋酸中 $c(H^+)=c(CH_3COO^-)=\sqrt{K_a\cdot c(CH_3COOH)}=\sqrt{1.8\times10^{-5}\times0.05}$ mol·L^{-1} $=3\times10^{-3.5}$ mol·L^{-1} $>1.0\times10^{-4.3}$ mol·L^{-1}，故用NaOH滴定的过程中，醋酸也参加了反应，B错误；滴定前HCl和醋酸的浓度相同，故滴定过程中，氯离子的浓度等于醋酸分子的浓度和醋酸根离子的浓度之和，C正确；向20 mL浓度均为0.1 mol·L^{-1}的HCl和醋酸的混合溶液中逐滴加入0.1 mol·L^{-1}的NaOH溶液，当NaOH溶液的体积为20 mL时，溶液为氯化钠和醋酸的混合溶液，显酸性，需要再滴加适量的NaOH溶液，pH=7时，$\dfrac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}=\dfrac{K_a(CH_3COOH)}{c(H^+)}=\dfrac{1.8\times10^{-5}}{10^{-7}}>1$，$c(CH_3COO^-)>c(CH_3COOH)$，故 $c(Na^+)>c(Cl^-)>c(CH_3COO^-)>c(CH_3COOH)$，D正确。

11. 环境保护工程师研究利用 Na_2S、FeS和 H_2S 处理水样中的 Cd^{2+}。已知25 ℃时，H_2S 饱和溶液浓度约为0.1 mol·L^{-1}，$K_{a1}(H_2S)=10^{-6.97}$，$K_{a2}(H_2S)=10^{-12.90}$，$K_{sp}(FeS)=10^{-17.20}$，$K_{sp}(CdS)=10^{-26.10}$。下列说法错误的是（　　）

A.Na_2S 溶液中：$c(H^+)+c(Na^+)=c(OH^-)+c(HS^-)+2c(S^{2-})$

B.0.01 mol·L^{-1} Na_2S 溶液中：$c(Na^+)>c(S^{2-})>c(OH^-)>c(HS^-)$

C.向 $c(Cd^{2+})=0.01$ mol·L^{-1} 的溶液中加入FeS，可使 $c(Cd^{2+})<10^{-8}$ mol·L^{-1}

D.向 $c(Cd^{2+})=0.01\ mol\cdot L^{-1}$ 的溶液中通入 H_2S 气体至饱和，所得溶液中：$c(H^+)>c(Cd^{2+})$

B　**解析**：Na_2S 溶液中只有5种离子，分别是 H^+、Na^+、OH^-、HS^-、S^{2-}，溶液是电中性的，存在电荷守恒，可表示为 $c(H^+)+c(Na^+)=c(OH^-)+c(HS^-)+2c(S^{2-})$，A正确；$0.01\ mol\cdot L^{-1}\ Na_2S$ 溶液中，S^{2-} 水解使溶液呈碱性，其水解常数 $K_h=\frac{c(OH^-)\cdot c(HS^-)}{c(S^{2-})}=\frac{K_w}{K_{a2}(H_2S)}=\frac{10^{-14}}{10^{-12.90}}=10^{-1.1}$，由于 $c(S^{2-})<0.01\ mol\cdot L^{-1}$，根据硫元素守恒可知 $c(HS^-)<10^{-1.1}\ mol\cdot L^{-1}$，所以 $\frac{c(OH^-)}{c(S^{2-})}>1$，则 $c(OH^-)>c(S^{2-})$，B不正确；$K_{sp}(FeS)$ 远远大于 $K_{sp}(CdS)$，向 $c(Cd^{2+})=0.01\ mol\cdot L^{-1}$ 的溶液中加入FeS时，可以发生沉淀的转化：$Cd^{2+}(aq)+FeS(s)\rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)+CdS(s)$，该反应的平衡常数 $K=\frac{c(Fe^{2+})}{c(Cd^{2+})}=\frac{K_{sp}(FeS)}{K_{sp}(CdS)}=\frac{10^{-17.20}}{10^{-26.10}}=10^{8.9}>10^5$，因此该反应可以完全进行，CdS的饱和溶液中 $c(Cd^{2+})=\sqrt{10^{-26.1}}\ mol\cdot L^{-1}=10^{-13.05}\ mol\cdot L^{-1}$，若加入足量FeS时可使 $c(Cd^{2+})<10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}$，C正确；$Cd^{2+}+H_2S\rightleftharpoons CdS+2H^+$ 的平衡常数 $K=\frac{c^2(H^+)}{c(Cd^{2+})\cdot c(H_2S)}=\frac{K_{a1}(H_2S)\cdot K_{a2}(H_2S)}{K_{sp}(CdS)}=\frac{10^{-6.97}\times10^{-12.90}}{10^{-26.10}}=10^{6.23}>10^5$，该反应可以完全进行，因此，向 $c(Cd^{2+})=0.01\ mol\cdot L^{-1}$ 的溶液中通入 H_2S 气体至饱和，Cd^{2+} 可以完全沉淀，所得溶液中 $c(H^+)>c(Cd^{2+})$，D正确。

12. 常温下浓度均为 $0.1\ mol\cdot L^{-1}$ 的两种溶液：①CH_3COOH 溶液；②CH_3COONa 溶液。下列说法不正确的是（　　）

A.水电离产生的 $c(OH^-)$：①<②

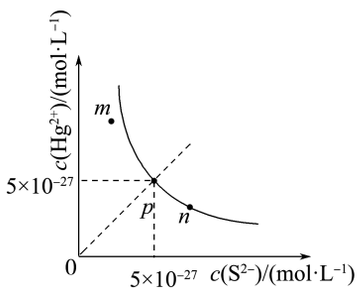
B.CH_3COONa 溶液的pH>7，说明 CH_3COOH 为弱酸

C.两种溶液中均存在：$c(CH_3COO^-)+c(CH_3COOH)=0.1\ mol\cdot L^{-1}$

D.①与②等体积混合所得酸性溶液中：$c(Na^+)>c(CH_3COO^-)>c(H^+)>c(OH^-)$

D　**解析**：CH_3COOH 抑制水的电离，CH_3COONa 水解促进水的电离，水电离产生的 $c(OH^-)$：①<②，A正确；CH_3COONa 溶液pH>7的原因是 CH_3COO^- 发生了水解反应，根据有弱才水解，说明 CH_3COOH 为弱酸，B正确；由元素守恒可知，两种溶液中均存在：$c(CH_3COO^-)+c(CH_3COOH)=0.1\ mol\cdot L^{-1}$，C正确；①与②等体积混合所得溶液呈酸性，则 $c(H^+)>c(OH^-)$，由电荷守恒：$c(Na^+)+c(H^+)=c(CH_3COO^-)+c(OH^-)$，则 $c(CH_3COO^-)>c(Na^+)>c(H^+)>c(OH^-)$，D错误。

13. HgS是一种难溶于水的物质，一定温度下其在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示。下列说法不正确的是（　　）



A.HgS溶于水形成的饱和溶液中 $c(Hg^{2+})=c(S^{2-})$

B.m 点时，没有HgS沉淀生成

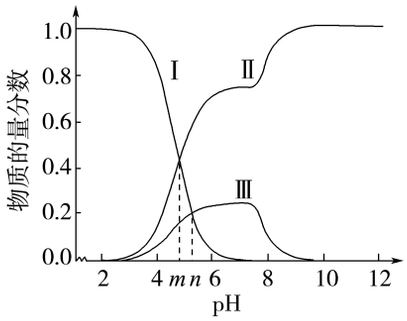
C.图中各点对应的 K_{sp} 的关系为 $K_{sp}(n)=K_{sp}(p)=2.5\times10^{-53}$

D.向 n 点对应的溶液中加入少量 Na_2S 固体，溶液组成沿曲线向 p 点方向移动

D　**解析**：HgS在水中存在沉淀溶解平衡：$HgS(s)\rightleftharpoons Hg^{2+}(aq)+S^{2-}(aq)$，故HgS溶于水形成的饱和溶液中 $c(Hg^{2+})=c(S^{2-})$，A项正确；由图可知，该温度下，$K_{sp}(HgS)=c(Hg^{2+})\cdot c(S^{2-})=5\times10^{-27}\times5\times10^{-27}=2.5\times10^{-53}$，$m$ 点位于曲线左侧，则 m 点时 $Q(HgS)<K_{sp}(HgS)$，无HgS沉淀生成，B项正确；K_{sp} 与温度有关，所以 $K_{sp}(n)=K_{sp}(p)=2.5\times10^{-53}$，C项正确；由 $HgS(s)\rightleftharpoons Hg^{2+}(aq)+S^{2-}(aq)$ 可知，向 n 点对应的溶液中加入少量 Na_2S 固体，$c(S^{2-})$ 增大，平衡逆向移动，$c(Hg^{2+})$ 减小，则溶液组成沿曲线向 n 点右下方移动，D项错误。

14. 常温下 Ag(Ⅰ)-CH_3COOH 水溶液体系中存在反应：$Ag^++CH_3COO^-\rightleftharpoons CH_3COOAg(aq)$，平衡常数为 K。已知初始浓度 $c_0(Ag^+)=c_0(CH_3COOH)=0.08\ mol\cdot L^{-1}$，所有含碳物质的物质的量分数与pH的关系如图所示（忽略溶

液体积变化)。下列说法正确的是　　(　　)



A.线Ⅱ表示 CH_3COOH 的变化情况

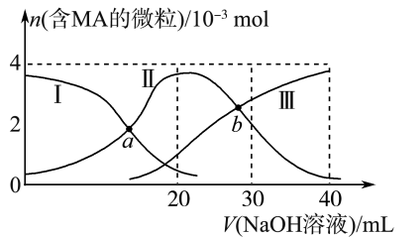
B.CH_3COOH 的电离平衡常数 $K_a=10^{-n}$

C.pH=n 时,$c(Ag^+)=\frac{10^{m-n}}{K}$ mol·L^{-1}

D.pH=10 时,$c(Ag^+)+c(CH_3COOAg)=0.08$ mol·L^{-1}

C　**解析**:随着 pH 增大,$c(H^+)$减小,$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ 的平衡正向移动,CH_3COOH 的物质的量分数减小,CH_3COO^- 的物质的量分数增大,$c(CH_3COO^-)$增大,$Ag^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOAg(aq)$ 的平衡正向移动,$c(CH_3COOAg)$增大,但当 pH 增大至一定程度时,由于 $c(OH^-)$较大,Ag^+ 部分转化为沉淀,$c(Ag^+)$减小,$Ag^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOAg(aq)$ 的平衡逆向移动,$c(CH_3COOAg)$减小,$c(CH_3COO^-)$增大,故线Ⅰ表示 CH_3COOH 的物质的量分数随 pH 变化的关系,线Ⅱ表示 CH_3COO^- 的物质的量分数随 pH 变化的关系,线Ⅲ表示 CH_3COOAg 的物质的量分数随 pH 变化的关系。根据分析,线Ⅱ表示 CH_3COO^- 的变化情况,A 项错误;由图可知,当 $c(CH_3COOH)=c(CH_3COO^-)$时(即线Ⅰ和线Ⅱ的交点),溶液的 pH=m,则 CH_3COOH 的电离平衡常数 $K_a=\frac{c(H^+)\cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}=10^{-m}$,B 项错误;pH=$n$ 时,$\frac{c(H^+)\cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}=10^{-m}$,$c(CH_3COO^-)=\frac{10^{-m}\cdot c(CH_3COOH)}{c(H^+)}=10^{n-m}\cdot c(CH_3COOH)$,$Ag^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOAg(aq)$ 的 $K=\frac{c(CH_3COOAg)}{c(Ag^+)\cdot c(CH_3COO^-)}$,$c(Ag^+)=\frac{c(CH_3COOAg)}{K\cdot c(CH_3COO^-)}$,由图可知 pH=$n$ 时,$c(CH_3COOH)=c(CH_3COOAg)$,代入整理得 $c(Ag^+)=\frac{10^{m-n}}{K}$ mol·L^{-1},C 项正确;根据元素守恒,pH=10 时,溶液中 $c(Ag^+)+c(CH_3COOAg)+c(AgOH)=0.08$ mol·L^{-1},D 项错误。

15. 苹果酸(H_2MA,$K_{a1}=1.4\times10^{-3}$;$K_{a2}=1.7\times10^{-5}$)是一种安全的食品保鲜剂,H_2MA 分子比离子更易透过细胞膜而杀灭细菌。常温下,向 20 mL 0.2 mol·L^{-1} H_2MA 溶液中滴加 0.2 mol·L^{-1} NaOH 溶液。根据图示判断,下列说法正确的是　　(　　)



A.b 点溶液比 a 点溶液杀菌能力强

B.曲线Ⅲ代表 HMA^- 物质的量的变化

C.MA^{2-} 水解常数 $K_h\approx7.14\times10^{-12}$

D.当 V=30 mL 时,溶液显酸性

D　**解析**:H_2MA 与 NaOH 反应过程中,H_2MA 浓度逐渐减小、HMA^- 浓度先增大后减小、MA^{2-} 浓度增大,所以Ⅰ表示 H_2MA、Ⅱ表示 HMA^-、Ⅲ表示 MA^{2-},B 错误;H_2MA 分子比离子更易透过细胞膜而杀灭细菌,则 H_2MA 浓度越大杀菌能力越大,H_2MA 浓度:$a>b$,所以杀菌能力:$a>b$,A 错误;MA^{2-} 水解常数 $K_h=\frac{c(HMA^-)\cdot c(OH^-)}{c(MA^{2-})}=\frac{K_w}{K_{a2}}=\frac{1\times10^{-14}}{1.7\times10^{-5}}\approx5.88\times10^{-10}$,C 错误;当 V=30 mL 时,溶液中生成等物质的量浓度的 NaHMA、Na_2MA,根据图知溶液中 $c(HMA^-)<c(MA^{2-})$,说明 HMA^- 电离程度大于 MA^{2-} 水解程度,所以溶液呈酸性,D 正确。

二、非选择题:本题共 4 小题,共 55 分。

16.(12 分)(1)在 2 mL 0.1 mol·L^{-1} 的 NaCl 溶液中,加入 2 mL 0.1 mol·L^{-1} 的 $AgNO_3$ 溶液,可观察到_____,反应的离子方程式为_____。将此混合液过滤,滤渣加入 2 mL 0.1 mol·L^{-1} 的 KI 溶液,搅拌,可观察到_____,反应的离子方程式为_____。

(2)对于 $Ag_2S(s)\rightleftharpoons2Ag^+(aq)+S^{2-}(aq)$,其 K_{sp}

的表达式为_____。

(3)下列说法不正确的是_____(填字母序号)。

A.用盐酸洗涤 AgCl 沉淀比用水洗涤损耗 AgCl 少

B.物质的溶解度随温度的升高而增大,故物质的溶解都是吸热的

C.对于 $Al(OH)_3(s)\rightleftharpoons Al(OH)_3(aq)\rightleftharpoons Al^{3+}(aq)+3OH^-(aq)$,前者为沉淀溶解平衡,后者为电离平衡

D.除去溶液中的 Mg^{2+},用 OH^- 沉淀 Mg^{2+} 比用 CO_3^{2-} 效果好,说明 $Mg(OH)_2$ 的溶解度比 $MgCO_3$ 大

E.沉淀反应中常加过量的沉淀剂,其目的是使沉淀完全

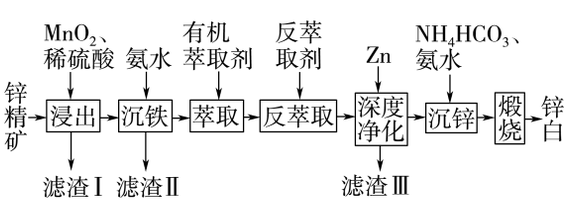
解析:(1)加入 $AgNO_3$ 溶液后,发生的反应为 $NaCl+AgNO_3=\!=\!=NaNO_3+AgCl\downarrow$,现象是有白色沉淀析出;加入 KI 溶液,发生反应 $AgCl+KI=\!=\!=AgI+KCl$,现象是白色沉淀变为黄色沉淀。(2)$K_{sp}=c^2(Ag^+)\cdot c(S^{2-})$。(3)盐酸中的 Cl^- 使 AgCl 的沉淀溶解平衡逆向移动,故 AgCl 在水中的溶解度比在盐酸中大,A 正确;NaOH 固体溶解是放热的,浓硫酸溶于水也是放热的,B 错误;$Al(OH)_3(s)\rightleftharpoons Al(OH)_3(aq)$ 是沉淀溶解平衡,$Al(OH)_3(aq)\rightleftharpoons Al^{3+}(aq)+3OH^-(aq)$ 是电离平衡,C 正确;沉淀效果好说明 $Mg(OH)_2$ 的溶解度比 $MgCO_3$ 的小,D 错误;沉淀剂越多,使离子沉淀越完全,E 正确。

答案:(1)有白色沉淀析出　$Ag^++Cl^-=\!=\!=AgCl\downarrow$

白色沉淀变为黄色沉淀　$AgCl+I^-=\!=\!=AgI+Cl^-$

(2)$K_{sp}=c^2(Ag^+)\cdot c(S^{2-})$　(3)BD

17.(14 分)氧化锌又称锌白,作为添加剂在多种材料和产品中有广泛应用,一种以锌精矿(主要成分是 ZnS,还有 Fe_3O_4、CuO、PbO_2 等杂质)为原料制备锌白的工艺流程如下所示:



已知:25 ℃时相关物质的 K_{sp} 如下表所示:

物质	$Zn(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$	$Mn(OH)_2$	$Cu(OH)_2$
K_{sp}	5×10^{-18}	4.9×10^{-17}	2.8×10^{-39}	2×10^{-13}	2.2×10^{-20}

回答下列问题:

(1)滤渣Ⅰ的主要成分除 MnO_2 外,还有 S 和_____(填化学式)。"浸出"时,MnO_2 氧化 ZnS 的离子方程式为_____。

(2)"沉铁"时,滴加氨水需要调节 pH 最低为_____(通常认为残留在溶液中离子浓度$\leqslant10^{-5}$ mol·L^{-1} 时,该离子沉淀完全)(提示:$\sqrt[3]{0.28}\approx0.65$,$\lg\frac{1}{6.5}\approx-0.8$)。

(3)"萃取""反萃取"时发生的反应是 $M^{2+}+2HA$(有机萃取剂)$\rightleftharpoons MA_2+2H^+$。有机萃取剂能分离 $ZnSO_4$ 和 $MnSO_4$,为了提高反萃取效率,反萃取剂应该呈_____(填"酸""碱"或"中")性。

(4)"深度净化"中加 Zn 的目的是_____。

(5)"沉锌"时,恰好完全反应,过滤、洗涤得到碱式碳酸锌[$Zn_x(OH)_{2y}(CO_3)_{(x-y)}$],反应的离子方程式为_____。

检验沉淀洗涤干净的方法是_____。

解析:由题给流程可知,向锌精矿中加入 MnO_2、稀硫酸,将 ZnS 转化为 $ZnSO_4$ 和 S,将 Fe_3O_4、CuO、PbO_2 分别转化为 $Fe_2(SO_4)_3$、$CuSO_4$、$PbSO_4$,过滤得到含有 MnO_2、S、$PbSO_4$ 的滤渣Ⅰ和含有 Zn^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{3+}、Cu^{2+} 的滤液;向滤液中加入氨水调节溶液的 pH,使 Fe^{3+} 转化为 $Fe(OH)_3$ 沉淀,过滤得到含有 $Fe(OH)_3$ 的滤渣Ⅱ和含有 Zn^{2+}、Mn^{2+}、Cu^{2+} 的滤液;向滤液中加入有机萃取剂,分液得到含有 Cu^{2+} 的溶液和含有 Zn^{2+}、Mn^{2+} 的有机相;向有机相中加入稀硫酸反萃取、分液得到有机萃取剂和含有 Zn^{2+}、Mn^{2+} 的水相;向水相中加入 Zn,将溶液中的 Cu^{2+} 完全转化为 Cu 除去,过滤得到含有 Cu 的滤渣Ⅲ和含有 Zn^{2+}、Mn^{2+} 的滤液;向滤液中加入 NH_4HCO_3 和氨水混合液,将溶液中的 Zn^{2+} 转化为碱式碳酸锌沉淀,过滤得到碱式碳酸锌和含有 $MnSO_4$、$(NH_4)_2SO_4$ 的滤液;碱式碳酸锌经煅烧分解得到 ZnO。(1)由分析可知,滤渣Ⅰ的主要成分为 MnO_2、S、$PbSO_4$;浸出时 ZnS 与 MnO_2、稀硫酸反应生成 $MnSO_4$、$ZnSO_4$、S 和 H_2O,反应的离子方程式为 $MnO_2+ZnS+4H^+=\!=\!=Mn^{2+}+Zn^{2+}+S+2H_2O$。(2)由分析可知,加入氨水调节溶液 pH 的目的是使 Fe^{3+} 转化为 $Fe(OH)_3$ 沉淀,由 $Fe(OH)_3$ 的溶度积可知,当 Fe^{3+} 完全沉淀时,溶液中 $c(OH^-)=\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{c(Fe^{3+})}}=$

$\sqrt[3]{\frac{2.8\times10^{-39}}{1\times10^{-5}}}$ mol·L^{-1}≈6.5×10^{-12} mol·L^{-1}，$c(H^+)=\frac{1}{6.5}\times10^{-2}$ mol·L^{-1}，则溶液的 pH=$-\lg\left(\frac{1}{6.5}\times10^{-2}\right)$≈2.8，所以滴加氨水需要调节 pH 最低为 2.8。(3)由题意可知，反萃取时，应加入酸使平衡向左移动，得到含有 $MnSO_4$ 和 $ZnSO_4$ 的水相，则反萃取剂应为稀硫酸，溶液呈酸性。(4)由分析可知，“深度净化”中加 Zn 的目的是将溶液中的 Cu^{2+} 完全转化为 Cu 除去。(5)由题意可知，溶液中 Zn^{2+} 与 NH_4HCO_3 和氨水混合液反应得到碱式碳酸锌沉淀，反应的离子方程式为 $xZn^{2+}+(x-y)HCO_3^-+(x+y)NH_3\cdot H_2O=\!=\!=Zn_x(OH)_{2y}(CO_3)_{(x-y)}\downarrow+(x+y)NH_4^++(x-y)H_2O$，过滤得到的碱式碳酸锌表面附有可溶的 $MnSO_4$、$(NH_4)_2SO_4$，则检验沉淀洗涤干净实际上就是检验洗涤液中不存在 SO_4^{2-}，具体操作为取最后一次洗涤液少许于试管中，加入稀盐酸酸化的 $BaCl_2$ 溶液，没有沉淀生成，说明沉淀洗涤干净。

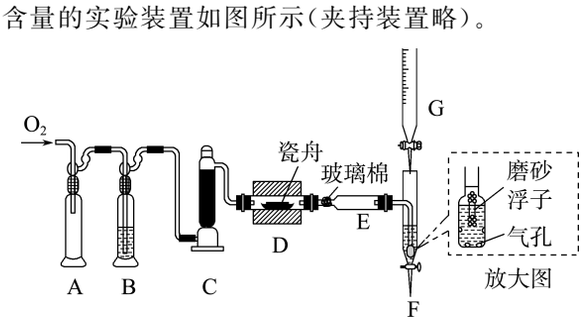
答案：(1)$PbSO_4$　$MnO_2+ZnS+4H^+=\!=\!=Mn^{2+}+Zn^{2+}+S+2H_2O$

(2)2.8　(3)酸

(4)将溶液中的 Cu^{2+} 转化为 Cu

(5)$xZn^{2+}+(x-y)HCO_3^-+(x+y)NH_3\cdot H_2O=\!=\!=Zn_x(OH)_{2y}(CO_3)_{(x-y)}\downarrow+(x+y)NH_4^++(x-y)H_2O$　取最后一次洗涤液少许于试管中，加入稀盐酸酸化的氯化钡溶液，没有沉淀生成，说明沉淀洗涤干净

18.(15 分)利用“燃烧-碘酸钾滴定法”测定钢铁中硫含量的实验装置如图所示(夹持装置略)。



实验过程如下：

①加样：将 a mg 样品加入管式炉内瓷舟中(瓷舟两端带有气孔且有盖)，带有聚四氟乙烯活塞的滴定管 G 内预装 $c(KIO_3)$∶$c(KI)$略小于 1∶5 的 KIO_3 碱性标准溶液，吸收管 F 内盛有盐酸酸化的淀粉水溶液。向 F 内滴入适量 KIO_3 碱性标准溶液，发生反应：$KIO_3+5KI+6HCl=\!=\!=3I_2+6KCl+3H_2O$，使溶液显浅蓝色。

②燃烧：按一定流速通入 O_2，一段时间后，加热并使样品燃烧。

③滴定：当 F 内溶液浅蓝色消退时(发生反应：$SO_2+I_2+2H_2O=\!=\!=H_2SO_4+2HI$)，立即用 KIO_3 碱性标准溶液滴定至浅蓝色复现。随 SO_2 不断进入 F，滴定过程中溶液颜色“消退-变蓝”不断变换，直至终点。

回答下列问题：

(1)取 20.00 mL 0.100 0 mol·L^{-1} KIO_3 的碱性溶液和一定量的 KI 固体，配制 1 000 mL KIO_3 碱性标准溶液，下列仪器必须用到的是_____(填字母序号)。

A.玻璃棒

B.1 000 mL 锥形瓶

C.500 mL 容量瓶

D.胶头滴管

(2)装置 B 和 C 的作用是充分干燥 O_2，B 中的试剂为_____。装置 F 中通气管末端多孔玻璃泡内放置一密度小于水的磨砂浮子(见放大图)，目的是_____。

(3)该滴定实验达到终点的现象是_____；滴定过程消耗 KIO_3 碱性标准溶液 V mL，样品中硫的质量分数为_____(用代数式表示)。

(4)若装置 D 中瓷舟未加盖，会因燃烧时产生粉尘而促进 SO_3 的生成，粉尘在该过程中的作用是_____；若装置 E 冷却气体不充分，可能导致测定结果偏大，原因是_____；若滴定过程中，有少量 IO_3^- 不经 I_2 直接将 SO_2 氧化成 H_2SO_4，测定结果_____(填“偏大”“偏小”或“不变”)。

解析：(1)取 20.00 mL 0.100 0 mol·L^{-1} KIO_3 的碱性溶液和一定量的 KI 固体，配制 1 000 mL KIO_3 碱性标准溶液，需要用碱式滴定管或移液管量取 20.00 mL 0.100 0 mol·L^{-1} KIO_3 的碱性溶液，需要在烧杯中溶解 KI 固体，溶解时要用玻璃棒搅拌，需要用 1 000 mL 容量瓶配制标准溶液，需要用胶头滴管定容，因此，必须用到的仪器是 AD。(2)装置 B 和 C 的作用是充分干燥 O_2，浓硫酸具有吸水性，常用于干燥某些气体，因此 B 中的试剂为

浓硫酸。装置F中通气管末端多孔玻璃泡内放置一密度小于水的磨砂浮子，若球泡内水面上升，磨砂浮子也随之上升，磨砂浮子可以作为一个磨砂玻璃塞将导气管的出气口堵上，从而防止倒吸。(3)该滴定实验达终点的现象是当加入最后半滴KIO_3碱性标准溶液后，溶液由无色突变为浅蓝色且30 s内不变色；由硫元素守恒及$SO_2+I_2+2H_2O=\!=\!=H_2SO_4+2HI$、$KIO_3+5KI+6HCl=\!=\!=3I_2+6KCl+3H_2O$可得关系式$3S\sim3SO_2\sim3I_2\sim KIO_3$，若滴定过程消耗$KIO_3$碱性标准溶液$V$ mL，则$n(KIO_3)=V\times10^{-3}\ L\times\frac{20.00\times10^{-3}\ L\times0.100\ 0\ mol\cdot L^{-1}}{1\ 000\times10^{-3}\ L}=2\times10^{-6}V$ mol，$n(S)=3n(KIO_3)=6\times10^{-6}V$ mol，样品中硫的质量分数是$\frac{6\times10^{-6}V\ mol\times32\ g\cdot mol^{-1}}{a\times10^{-3}\ g}\times100\%=\frac{19.2V}{a}\%$。(4)若装置D中瓷舟未加盖，会因燃烧时产生粉尘从而促进SO_3的生成，因此，粉尘在该过程中的作用是作催化剂；若装置E冷却气体不充分，则通入F的气体温度过高，可能导致部分I_2升华，这样就要消耗更多的KIO_3碱性标准溶液，从而可能导致测定结果偏大；若滴定过程中，有少量IO_3^-不经I_2直接将SO_2氧化成H_2SO_4，从得失电子守恒的角度分析，IO_3^-得到$6e^-$被还原为I^-，仍能得到关系式$3S\sim3SO_2\sim KIO_3$，对测定结果无影响。

答案：(1)AD

(2)浓硫酸　防止倒吸

(3)当加入最后半滴KIO_3碱性标准溶液后，溶液由无色突变为浅蓝色且30 s内不变色　$\frac{19.2V}{a}\%$

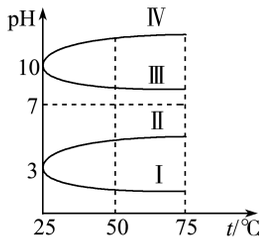
(4)作催化剂　通入F的气体温度过高，导致部分I_2升华，从而消耗更多的KIO_3碱性标准溶液　不变

19.(14分)$NH_4Al(SO_4)_2$常用作食品加工中的食品添加剂，用于焙烤食品；NH_4HSO_4在分析试剂、医药、电子工业中用途广泛。请回答下列问题：

(1)$NH_4Al(SO_4)_2$可作净水剂，其原理是_____(用离子方程式说明)。

(2)相同条件下，0.1 mol·L^{-1} $NH_4Al(SO_4)_2$溶液中的$c(NH_4^+)$_____(填“等于”“大于”或“小于”)0.1 mol·L^{-1} NH_4HSO_4溶液中的$c(NH_4^+)$。

(3)浓度均为0.1 mol·L^{-1}的几种电解质溶液的pH随温度变化的曲线如图甲所示。

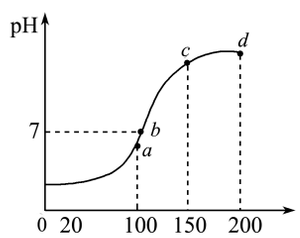


甲

①其中符合0.1 mol·L^{-1} $NH_4Al(SO_4)_2$溶液的pH随温度变化的曲线是_____(填罗马数字)，导致$NH_4Al(SO_4)_2$溶液的pH随温度变化的原因是_____。

②25 ℃时，0.1 mol·L^{-1} $NH_4Al(SO_4)_2$溶液中$2c(SO_4^{2-})-c(NH_4^+)-3c(Al^{3+})=$_____mol·L^{-1}。

(4)室温时，向100 mL 0.1 mol·L^{-1} NH_4HSO_4溶液中滴加0.1 mol·L^{-1} NaOH溶液，溶液pH与加入NaOH溶液体积的关系曲线如图乙所示。



乙

试分析图中a、b、c、d四个点，水的电离程度最大的是_____点。在b点，溶液中各离子浓度由大到小的排列顺序是_____。

答案：(1)$Al^{3+}+3H_2O\rightleftharpoons Al(OH)_3$(胶体)$+3H^+$

(2)小于　(3)①Ⅰ　$NH_4Al(SO_4)_2$水解使溶液呈酸性，升高温度使其水解程度增大，pH减小

②$10^{-3}-10^{-11}$　(4)a　$c(Na^+)>c(SO_4^{2-})>c(NH_4^+)>c(OH^-)=c(H^+)$

第四章

化学反应与电能

单元概览

学习导航

化学反应中，化学能与其他形式的能量可以相互转化并遵循能量守恒定律。原电池和电解池是将化学能与电能相互转化的装置。电化学与能源、材料、环境等领域紧密联系，被广泛地应用于生产、生活的许多方面。

“化学反应与电能”在必修“化学反应与能量”的基础上，主要讨论化学反应与电能的有关问题。本章内容主要涉及一类反应（氧化还原反应）、两种装置（原电池、电解池）和一项转化（一定条件下化学能与电能的相互转化）。

在本章的学习中，我们将会收获以下知识：

1.现代生活离不开方便实用的化学电源，各种各样的化学电源都是依据原电池的原理制造的。

2.原电池是把化学能直接转化为电能的装置，电解池则是把电能直接转化为化学能的装置。

3.电镀是一种利用电解原理在某些金属表面镀上一薄层其他金属或合金的加工工艺。将电能转化为化学能在生活、生产中具有重要意义。

4.利用原电池原理和电解池原理可以防止金属腐蚀。

学习目标

1.能分析、解释原电池的工作原理，并利用相关信息分析常见化学电源的主要工作原理。

2.能分析、解释电解池的工作原理，并利用相关信息分析典型的电解、电镀和电冶金等实际应用的主要原理。

3.了解金属发生电化学腐蚀的原理、过程和现象，学会分析、设计和选择合理的金属防护措施。

4.围绕“化学反应与电能”这一主题，能举例说明化学在开发和利用自然资源、解决能源危机和保护生态环境等方面的重要作用。

核心概念

化学能与电能的直接转化需要在一定装置中进行氧化还原反应才能实现，原电池将化学能转化为电能，电解池将电能转化为化学能，利用电化学原理可以对金属进行防护。

学法指导

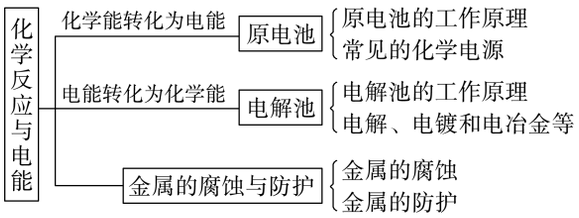
1.理解本质，重视应用。通过探究常见化学电源的工作原理，体会原电池反应的本质，并能应用原电池原理解决实际问题。

2.相互对照，巧关联。对照原电池的构造，分析电解池的构造，加强对原电池原理、电解池原理的理解。

3.紧抓本质，分析规律。根据电解原理的本质（即氧化还原反应），结合常见阴离子的还原性、阳离子的氧化性的强弱，分析各种粒子的放电顺序，归纳总结各类盐溶液的电解规律，厘清电解产物及电解质溶液的变化。

4.联系实际，明确责任。通过介绍日常生活、生产中常见金属腐蚀的实例（如铁闸门、轮船船体、桥梁、铁制炊具等的腐蚀），探究其腐蚀的本质，探求改变腐蚀速率的方法，加深对电化学原理的理解，深刻认识绿色化学的重要性，培养社会责任感。

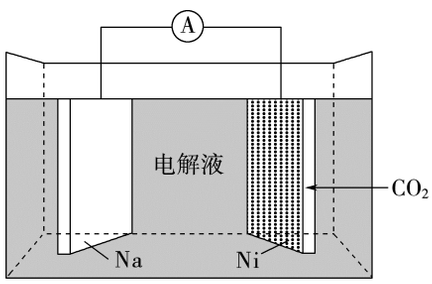
5.将化学知识结构化，有助于我们更好地理解和掌握知识。“化学反应与电能”可建构如下知识结构：



单元任务

$Na\text{-}CO_2$ 二次电池

我国科学家研发了一种室温下“可呼吸”的 $Na\text{-}CO_2$ 二次电池。将 $NaClO_4$ 溶于有机溶剂作为电解液，钠和负载碳纳米管的镍网作为电极材料，电池的总反应为 $3CO_2+4Na \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} 2Na_2CO_3+C$。



请思考以下问题并与同学交流讨论。

1.$Na\text{-}CO_2$ 二次电池放电时，装置属于原电池，原电池的工作原理是什么？有哪些应用？

2.$Na\text{-}CO_2$ 二次电池充电时，装置属于电解池，电解池的工作原理是什么？有哪些应用？

3.如何利用原电池原理和电解池原理采取有效措施防止金属腐蚀？

★★★

探·究·构·建

第一节　原电池

第 1 课时　原电池的工作原理

学习任务目标

1.以锌铜原电池为例，从宏观和微观的角度，分析理解原电池的工作原理，能正确判断原电池的正极和负极，会书写其电极反应，培养宏观辨识与微观探析、变化观念与平衡思想的化学核心素养。

2.认识化学能与电能的相互转化，建立对电化学过程的系统分析思路，提高对化学本质的认识。

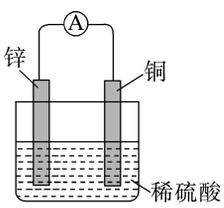
○ 问题式预习 ○

一、原电池的构成

1.概念：将化学能转化为电能的装置称为原电池。

2.原电池的构成条件：①电极（活动性不同的金属或金属与石墨等）；②电解质溶液（或熔融电解质）；③形成闭合回路。

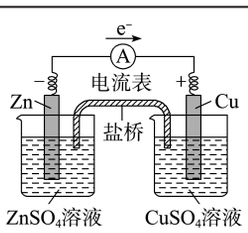
3.锌铜原电池装置如图所示：



缺点：原电池中氧化反应和还原反应并没有完全隔开，如锌与其接触的稀硫酸发生反应，电流会逐渐衰减。

二、原电池的工作原理

1.实验探究原电池工作原理（以锌铜原电池为例）

装置示意图	 注：盐桥中装有含 KCl 饱和溶液的琼脂
现象	锌片逐渐溶解，铜片上有红色物质生成，电流表指针发生偏转
微观探析	在硫酸锌溶液中，负极一端的 Zn 失去电子变成 Zn^{2+} 进入溶液； 在硫酸铜溶液中，正极一端的 Cu^{2+} 获得电子变成 Cu 沉积在铜片上
电子或离子移动方向	电子：从负极流向正极 盐桥：Cl^- 移向 $ZnSO_4$ 溶液，K^+ 移向 $CuSO_4$ 溶液

续表

电极反应	负极：$Zn-2e^- \xlongequal{} Zn^{2+}$（氧化反应） 正极：$Cu^{2+}+2e^- \xlongequal{} Cu$（还原反应）
	总反应：$Zn+Cu^{2+} \xlongequal{} Zn^{2+}+Cu$

2.原电池中电子、离子的移动方向

（1）电子移动方向：从负极流出沿导线流入正极，电子不能通过电解质溶液。

（2）若有盐桥，盐桥中的阴离子移向负极区，阳离子移向正极区。

（3）若有交换膜，其对电解质溶液中的离子具有选择透过能力，如阳离子交换膜可允许阳离子通过。

◇判一判

判断正误（正确的打“√”，错误的打“×”）。

（1）原电池中电流的方向是负极→导线→正极。（×）

（2）原电池中负极发生的反应是还原反应。（×）

（3）锌铜原电池中电子由锌电极经过电解质溶液流向铜电极。（×）

（4）在原电池中阴离子移向负极。（√）

（5）原电池工作时，溶液中的阳离子向负极移动，盐桥中的阳离子向正极移动。（×）

（6）一般来说，带有“盐桥”的原电池比不带“盐桥”的原电池效率高。（√）

三、原电池原理的应用

1.增大反应的速率

原理	原电池中，氧化反应和还原反应分别在两极进行，使溶液中离子运动时相互的干扰减小，反应速率增大
实例	实验室制 H_2 时，粗锌与稀硫酸反应速率比纯锌快，或向溶液中滴入几滴 $CuSO_4$ 溶液，也能增大反应速率

2.比较金属的活动性强弱

原理	一般原电池中，活泼金属作负极，发生氧化反应；不活泼金属作正极，发生还原反应
实例	两种金属a和b，用导线连接后插入稀硫酸中，观察到a极溶解，b极上有气泡产生。根据电极上的现象判断出a作负极，b作正极，由原电池原理可知，金属活动性：a＞b

3.设计原电池

(1)理论上，自发的氧化还原反应可以设计成原电池。构成原电池的基本条件也是设计原电池的基本依据。

(2)外电路：还原性较强的物质在负极上失去电子，氧化性较强的物质在正极上得到电子。

(3)内电路：将两电极浸入电解质溶液中，阴、阳离子做定向移动。

○ 任务型课堂 ○

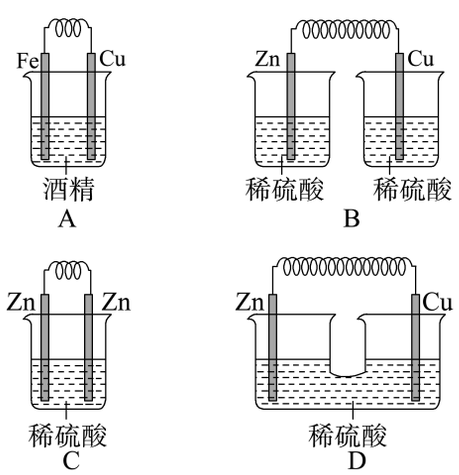
任务1 理解原电池的构成与工作原理

探究活动

18世纪末，意大利生理学家伽法尼在一次解剖青蛙时，把铜钩钩着的青蛙腿挂在阳台的铁栏杆上，偶然发现蛙腿每次接触铁栏杆就会抽搐一次。经过研究，伽法尼认为这种肌肉收缩作用是“动物电”引起的。

意大利物理学家伏打一开始相信这种解释，还亲自体验了这一过程。他将放在舌尖上的锡箔与一枚银币接触，感觉到满口酸味。由此他猜想：肌肉收缩不一定是由动物电引起的，很可能是受到了电刺激产生的。为了证明自己的猜想，伏打多次重复了伽法尼的实验，发现只要两种不同的金属接触，中间隔着湿的硬纸、皮革或其他海绵状物品，不管有没有接触蛙腿都会产生电流。

活动1 下列装置中，哪些能构成原电池？其他不能构成原电池的原因是什么？



提示：装置D能构成原电池；装置A不能构成原电池，原因是酒精为非电解质；装置B不能构成原电池，原因是没有形成闭合回路；装置C不能构成原电池，原因是两个金属电极的活动性相同。

活动2 铁制品和铜制品与蛙腿接触时，铁制品发生氧化反应还是还原反应？写出发生的电极反应。

提示：铁制品与蛙腿接触时发生氧化反应。电极反应为 $Fe-2e^- \xlongequal{} Fe^{2+}$。

【任务总结】

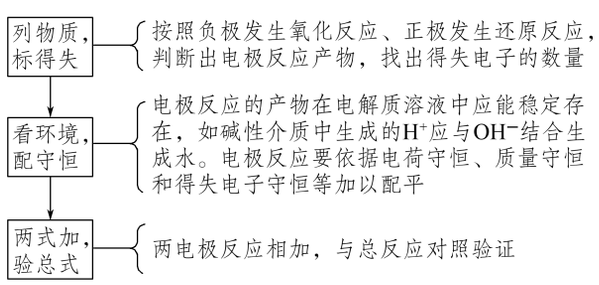
(1)原电池的工作原理

电子流向：负极→外电路→正极

离子流向：阳离子移向正极；阴离子移向负极

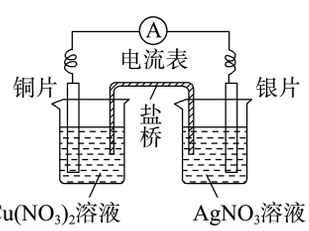
反应类型：负极：失去电子，发生氧化反应；正极：得到电子，发生还原反应

(2)原电池电极反应的书写



评价活动

1.下列有关如图所示原电池(盐桥中装有含 KNO_3 饱和溶液的琼脂)的叙述不正确的是 (　　)



A.盐桥中的 K^+ 向铜片移动

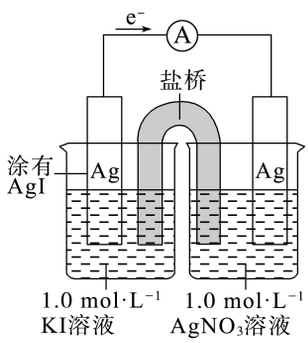
B.电子沿导线由铜片流向银片

C.正极的电极反应是 $Ag^+ + e^- \xlongequal{} Ag$

D.铜片上发生氧化反应，银片上发生还原反应

A　**解析**：该原电池中，铜为负极，银为正极，放电时溶液中阳离子向正极移动，即盐桥中的 K^+ 向银片移动，A项错误；该电池放电时电子由负极铜片经导线流向银片，B项正确；正极的电极反应为 $Ag^+ + e^- \xlongequal{} Ag$，C项正确；铜为负极，失电子发生氧化反应，银为正极，得电子发生还原反应，D项正确。

2.某电池的工作原理如图所示。下列说法错误的是（　　）



A.该装置中左侧电极为负极

B.负极的电极反应是 $Ag+I^- - e^- = AgI$

C.电池的总反应是 $Ag^+ + I^- = AgI$

D.盐桥（装有含 KNO_3 饱和溶液的琼脂）中的 NO_3^- 从左向右移动

D　**解析**：根据电子的移动方向，推断左侧电极为负极，电极反应为 $Ag + I^- - e^- = AgI$，A、B 正确；该电池中，只有 Ag^+ 和 I^- 反应，总反应是 $Ag^+ + I^- = AgI$，C 正确；左侧电极为负极，右侧电极为正极，NO_3^- 从右向左移动，D 错误。

任务2 原电池原理的应用

探究活动

某化学兴趣小组探究原电池的正负极与材料活动性关系。甲同学用镁片、铝片和稀硫酸设计成原电池，发现镁片溶解，铝片上有气泡冒出。乙同学用镁片、铝片和氢氧化钠溶液设计成原电池时发现镁片上有气泡冒出，铝片溶解。

活动1　请解释产生这种现象的原因。

提示：用镁片、铝片和稀硫酸设计成原电池时，镁片比铝片活泼，所以作负极。用镁片、铝片和氢氧化钠溶液设计成原电池时，铝片可以与氢氧化钠溶液反应而镁片不可以，所以铝片作负极。

活动2　将铁、铜用导线连接后放入浓硝酸中，若能组成原电池，是否是铁作负极、铜作正极？

提示：铁在浓硝酸中发生钝化，铜能与浓硝酸反应，可组成原电池，但铁作正极、铜作负极。

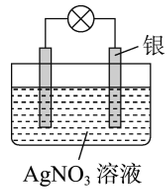
【任务总结】

设计原电池的方法

拆分反应	将氧化还原反应拆分成两个电极反应
选择电极材料	将还原剂（一般为比较活泼的金属）作负极，活动性比负极弱的金属或非金属导体作正极
构成闭合回路	如果两个电极反应分别在两个容器中进行（中间连接盐桥），则两个容器中的电解质溶液应含有与电极材料相同的金属的阳离子
画出装置图	结合要求及反应特点，画出原电池装置图，标出电极材料名称、正负极、电解质溶液等

评价活动

1.依据氧化还原反应 $2Ag^+ + Cu = Cu^{2+} + 2Ag$ 设计的原电池如图所示。下列说法正确的是（　　）



A.负极材料不一定是 Cu

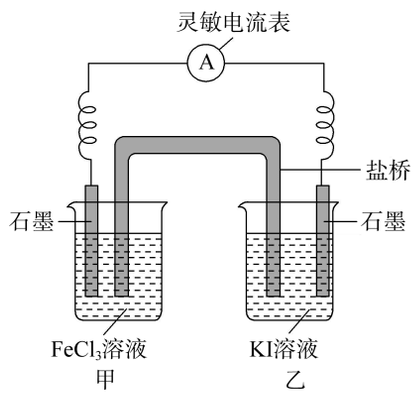
B.银电极可以换成 Fe

C.银电极上的反应：$Ag^+ + e^- = Ag$

D.溶液中 NO_3^- 移向银电极附近

C　**解析**：根据题干中的离子方程式可知，Cu 元素化合价升高，失去电子，故铜作负极，Ag 元素化合价降低，Ag^+ 在正极得电子。据分析可知 Cu 失电子，故负极材料一定是铜，故 A 错误；若把银电极换成 Fe，由于 Fe 比 Cu 更活泼，在此电解质溶液中，Fe 作负极，与题干中的反应原理不符，故 B 错误；Ag^+ 在正极得电子，电极反应：$Ag^+ + e^- = Ag$，故 C 正确；原电池中，阴离子移向负极，NO_3^- 向铜电极移动，故 D 错误。

2.(1)控制适合的条件，将反应 $2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$ 设计成如图所示的原电池。



请回答下列问题：

①反应开始时，乙中石墨电极上发生_____（填“氧化”或“还原”）反应，电极反应为_____。甲中石墨电极上发生_____（填“氧化”或“还原”）反应，电极反应为_____。

②反应达到平衡状态时在甲中加入 $FeCl_2$ 固体，则乙中的石墨作_____（填“正”或“负”）极，该电极的电极反应为_____。

(2)利用反应 $2Cu + O_2 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2H_2O$ 可制备 $CuSO_4$，若将该反应设计为原电池，其正极电极反应为_____。

解析：(1)根据反应 $2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$ 可知，原电池负极反应为 $2I^- - 2e^- = I_2$，发生氧化反应；正极反应为 $2Fe^{3+} + 2e^- = 2Fe^{2+}$，发生还原

反应。①反应开始时，乙中石墨电极上发生氧化反应；②反应达到平衡时，在甲中加入 $FeCl_2$ 固体，反应 $2Fe^{3+}+2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+}+I_2$ 的平衡向左移动。因此，乙中石墨作正极，电极反应为 $I_2+2e^-=2I^-$；甲中石墨作负极，电极反应为 $2Fe^{2+}-2e^-=2Fe^{3+}$。(2)Cu 作负极，O_2 在正极上得电子，电极反应为 $O_2+4H^++4e^-=2H_2O$。

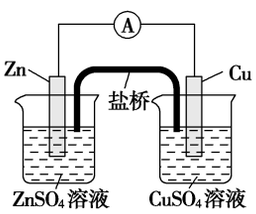
答案：(1)①氧化　$2I^--2e^-=I_2$　还原　$2Fe^{3+}+2e^-=2Fe^{2+}$　②正　$I_2+2e^-=2I^-$　(2)$O_2+4H^++4e^-=2H_2O$

课后素养评价（二十二）　原电池的工作原理

建议用时：30分钟

基础巩固

1.下列关于下图所示原电池的说法正确的是（　　）



A.电子从铜电极通过电流表流向锌电极

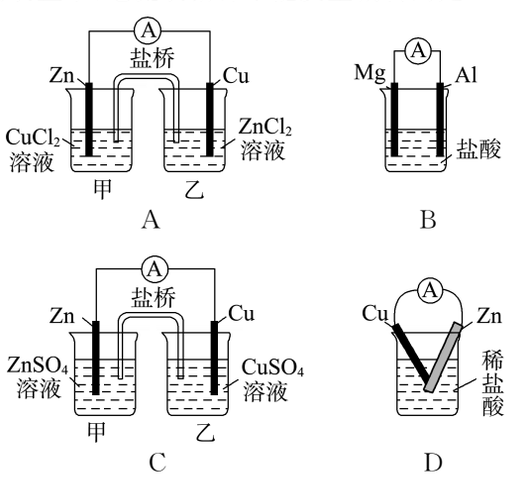
B.盐桥中的阳离子向 $CuSO_4$ 溶液中迁移

C.锌电极发生还原反应，铜电极发生氧化反应

D.铜电极上发生的电极反应是 $2H^++2e^-=H_2\uparrow$

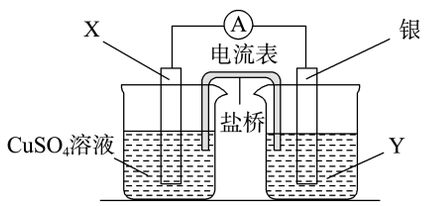
B　**解析**：此原电池中锌为负极，铜为正极，原电池中，电子从负极流向正极，A 项错误；原电池中，阳离子向正极移动，阴离子向负极移动，B 项正确；原电池中负极失电子，发生氧化反应，正极得电子，发生还原反应，C 项错误；铜电极上的电极反应为 $Cu^{2+}+2e^-=Cu$，D 项错误。

2.下列装置中，电流表指针不能发生偏转的是（　　）



A　**解析**：A 装置 Zn 插入 $CuCl_2$ 溶液中，Zn 置换出 Cu，电子不经过导线，没有电流产生，则电流表指针不发生偏转，故 A 符合题意；B 装置可形成原电池，Mg 为负极，Al 为正极，电流表指针发生偏转，故 B 不符合题意；C 装置可形成原电池，Zn 为负极，Cu 为正极，电流表指针发生偏转，故 C 不符合题意；D 装置可形成原电池，Zn 为负极，Cu 为正极，电流表指针发生偏转，故 D 不符合题意。

3.将反应 $Cu(s)+2Ag^+(aq)=Cu^{2+}(aq)+2Ag(s)$ 设计成如图所示原电池。下列说法正确的是（　　）



A.电极 X 是正极，电极反应为 $Cu-2e^-=Cu^{2+}$

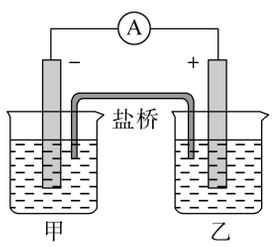
B.银电极的质量逐渐减小，Y 溶液中 $c(Ag^+)$ 增大

C.当 X 电极的质量变化 0.64 g 时，Y 溶液的质量变化为 2.16 g

D.外电路中电流由银电极流向 X 电极

D　**解析**：由电池总反应可知，Cu 被氧化生成 Cu^{2+}，则电极 X 是铜，为原电池的负极，电极反应为 $Cu-2e^-=Cu^{2+}$，A 错误；银电极是正极，电极反应为 $2Ag^++2e^-=2Ag$，故 Y 溶液中 $c(Ag^+)$ 减小，银电极的质量逐渐增大，B 错误；X 电极的质量变化 0.64 g 时，消耗 0.01 mol Cu，电路中通过 0.02 mol 电子，则银电极上析出 0.02 mol Ag，同时盐桥中有 0.02 mol K^+ 移向 Y 溶液，故 Y 溶液的质量变化为 $0.02\ mol\times108\ g\cdot mol^{-1}-0.02\ mol\times39\ g\cdot mol^{-1}=1.38\ g$，C 错误；外电路中，电流由正极流向负极，则电流由银极流向 X 电极，D 正确。

4.将镉(Cd)浸在氯化钴($CoCl_2$)溶液中，发生反应的离子方程式为 $Co^{2+}(aq)+Cd(s)=Co(s)+Cd^{2+}(aq)$(aq 表示溶液)，将该反应设计为如图所示的原电池。下列说法错误的是（　　）



A.Cd 作负极

B.原电池工作时，电子从负极沿导线流向正极

C.盐桥中的阳离子向负极区（甲池）移动

D.甲池中盛放的是 $CdCl_2$ 溶液，乙池中盛放的是 $CoCl_2$ 溶液

C　**解析**：通常原电池中较活泼的金属作负极，失去电子，发生氧化反应，根据反应 $Co^{2+}(aq)+Cd(s)=\!=\!=Co(s)+Cd^{2+}(aq)$ 可知，Cd 作负极，A 正确；原电池工作时，电子从负极沿导线流向正极，B 正确；原电池中，溶液中的阳离子向正极移动，则盐桥中的阳离子向正极区（乙池）移动，C 错误；甲池中电极是负极，乙池中电极是正极，所以甲池中盛放的是 $CdCl_2$ 溶液，乙池中盛放的是 $CoCl_2$ 溶液，D 正确。

5.用 A、B、C、D 四块金属片，进行如下实验：

①A、B 用导线相连后，同时浸入稀硫酸中，A 为负极；

②C、D 用导线相连后，同时浸入稀硫酸中，电流由 D→导线→C；

③A、C 相连后，同时浸入稀硫酸中，C 极产生大量气泡；

④B、D 相连后，同时浸入稀硫酸中，D 极发生氧化反应。

据此判断四种金属的活动性顺序是　　（　　）

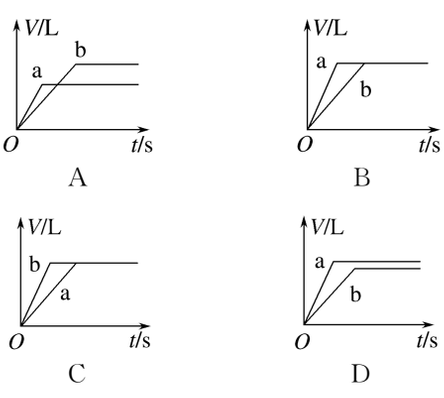
A.A＞C＞D＞B　　B.A＞B＞C＞D

C.C＞A＞B＞D　　D.B＞D＞C＞A

A　**解析**：根据①，可确定活动性：A＞B；根据②，可确定活动性：C＞D；根据③，可确定活动性：A＞C；根据④，可确定活动性：D＞B，因此活动性：A＞C＞D＞B。

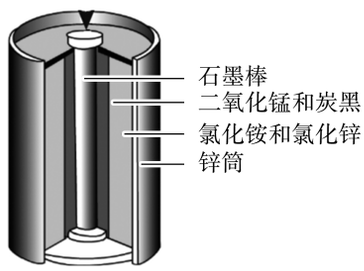
拓展提高

6.a、b 两个烧杯中均盛有 100 mL 等浓度的稀硫酸，将足量的两份锌粉分别加入两个烧杯中，同时向 a 烧杯中加入少量 $CuSO_4$ 溶液。下列产生氢气的体积（V）与时间（t）的关系正确的是　　（　　）



B　**解析**：H_2SO_4 的物质的量相等、锌粉过量，生成的 H_2 的量由 H_2SO_4 的物质的量决定，因此两种情况产生 H_2 的体积相等，则 A、D 错误。a 中部分 Zn 与 $CuSO_4$ 发生反应置换出 Cu 并形成原电池，反应速率增大，产生等量 H_2 所用时间短，因此 B 正确。

7.酸性锌锰干电池的构造示意图如下。关于该电池及其工作原理，下列说法正确的是　　（　　）



A.石墨作电池的负极材料

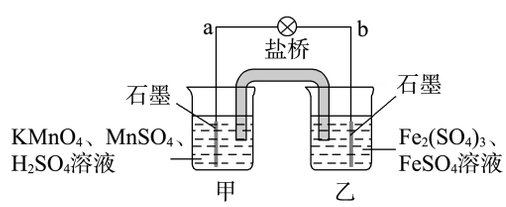
B.电池工作时，NH_4^+ 向负极方向移动

C.MnO_2 发生氧化反应

D.锌筒发生的电极反应为 $Zn-2e^-=\!=\!=Zn^{2+}$

D　**解析**：酸性锌锰干电池中锌筒为负极，石墨电极为正极，故 A 错误；原电池工作时，阳离子向正极（石墨电极）方向移动，故 B 错误；MnO_2 发生得电子的还原反应，故 C 错误；锌筒为负极，负极发生失电子的氧化反应：$Zn-2e^-=\!=\!=Zn^{2+}$，故 D 正确。

8.某合作学习小组的同学利用下列氧化还原反应设计原电池：$2KMnO_4+10FeSO_4+8H_2SO_4=\!=\!=2MnSO_4+5Fe_2(SO_4)_3+K_2SO_4+8H_2O$，盐桥中装有饱和 K_2SO_4 溶液。下列叙述正确的是　　（　　）



A.甲烧杯中溶液的 pH 逐渐减小

B.乙烧杯中发生还原反应

C.外电路的电流方向是从 a 到 b

D.电池工作时，盐桥中的 SO_4^{2-} 移向甲烧杯

C　**解析**：甲烧杯中发生的电极反应为 $MnO_4^-+8H^++5e^-=\!=\!=Mn^{2+}+4H_2O$，$H^+$ 浓度减小，导致溶液的 pH 增大，A 项错误；甲烧杯中发生还原反应，Mn 元素的化合价降低，电极反应为 $MnO_4^-+8H^++5e^-=\!=\!=Mn^{2+}+4H_2O$，乙烧杯中 Fe^{2+} 失去电子发生氧化反应：$Fe^{2+}-e^-=\!=\!=Fe^{3+}$，B 项错误；

由上述分析可知，a为正极，b为负极，则电流方向为从a到b，C项正确；阴离子向负极移动，则盐桥中的SO_4^{2-}移向乙烧杯，D项错误。

9.原电池的电极反应不仅与电极材料的性质有关，也与电解质溶液有关。下列说法错误的是（　　）

A.由Fe、Cu、$FeCl_3$溶液组成的原电池，负极反应为$Cu-2e^-=\!=\!=Cu^{2+}$

B.由金属Al、Cu和稀硫酸组成的原电池，负极反应为$Al-3e^-=\!=\!=Al^{3+}$

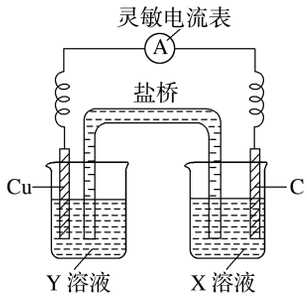
C.由Al、Mg、NaOH溶液组成的原电池，负极反应为$Al+4OH^--3e^-=\!=\!=[Al(OH)_4]^-$

D.由金属Al、Cu和浓硝酸组成的原电池，负极反应为$Cu-2e^-=\!=\!=Cu^{2+}$

A　**解析**：Fe比Cu活泼，Fe为负极，负极反应为$Fe-2e^-=\!=\!=Fe^{2+}$，故A错误；Al比Cu活泼，Al为负极，负极反应为$Al-3e^-=\!=\!=Al^{3+}$，故B正确；虽然Mg比Al活泼，但Mg不与NaOH溶液反应，因此Al为负极，负极反应为$Al+4OH^--3e^-=\!=\!=[Al(OH)_4]^-$，故C正确；Al与浓硝酸发生钝化反应，则Cu为负极，负极反应为$Cu-2e^-=\!=\!=Cu^{2+}$，故D正确。

创新应用

10.(1)利用反应$Cu+2FeCl_3=\!=\!=CuCl_2+2FeCl_2$设计成如图所示的原电池，回答下列问题：



①写出电极反应：

正极：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

负极：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

②图中X是＿＿＿＿，Y是＿＿＿＿。

③原电池工作时，盐桥中的＿＿＿＿（填“阳”或“阴”）离子向X溶液方向移动。

(2)利用反应$2Cu+O_2+2H_2SO_4=\!=\!=2CuSO_4+2H_2O$可制备$CuSO_4$，若将该反应设计为原电池，其正极反应为＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

解析：(1)该原电池中Cu为负极，电极反应为$Cu-2e^-=\!=\!=Cu^{2+}$；石墨为正极，电极反应为$2Fe^{3+}+2e^-=\!=\!=2Fe^{2+}$。X溶液应为$FeCl_3$溶液，Y溶液应为$CuCl_2$溶液。原电池工作时，盐桥中的阳离子向正极移动。(2)Cu为负极，O_2在正极上得电子：$O_2+4e^-+4H^+=\!=\!=2H_2O$。

答案：(1)①$2Fe^{3+}+2e^-=\!=\!=2Fe^{2+}$　$Cu-2e^-=\!=\!=Cu^{2+}$

②$FeCl_3$　$CuCl_2$　③阳

(2)$O_2+4e^-+4H^+=\!=\!=2H_2O$

第2课时　化学电源

学习任务目标

1.能列举常见的化学电源，并能利用相关信息分析化学电源的工作原理。

2.能综合考虑化学变化中的物质变化和能量变化来分析、解决新型电池的开发问题。

问题式预习

一、化学电源

1.概念

化学电源是将化学能转化为电能的装置。

2.分类

化学电源
- 一次电池：如普通锌锰电池、碱性锌锰电池等
- 二次电池：如铅酸蓄电池等
- 燃料电池：如氢氧燃料电池等

3.判断电池优劣的主要标准

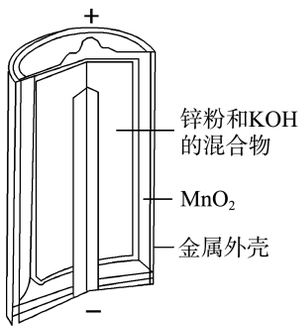
(1)比能量：单位质量或单位体积电池所能输出电能的多少。

(2)比功率：单位质量或单位体积电池所能输出功率的大小。

(3)电池可储存时间的长短。

二、常见化学电源

1.一次电池(以碱性锌锰电池为例)



(1)负极:Zn,电极反应为 $Zn+2OH^- -2e^- \xlongequal{} Zn(OH)_2$。

(2)正极:MnO_2,电极反应为 $MnO_2+H_2O+e^- \xlongequal{} MnO(OH)+OH^-$。

(3)电解质:KOH。

(4)电池总反应:$Zn+2MnO_2+2H_2O \xlongequal{} 2MnO(OH)+Zn(OH)_2$。

(5)优点:碱性锌锰电池比普通锌锰电池性能好,它的比能量和可储存时间均有所提高。

◇判一判

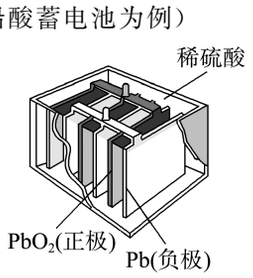
判断正误(正确的打"√",错误的打"×")。

(1)碱性锌锰电池放电完毕后不可再充电。　(√)

(2)碱性锌锰电池中,MnO_2 一端作正极,得电子发生还原反应。　(√)

(3)酸性锌锰电池和碱性锌锰电池,只有电解液的酸碱性不同,性能无明显差别。　(×)

2.二次电池(以铅酸蓄电池为例)



放电时:

(1)负极:Pb,电极反应为 $Pb+SO_4^{2-}-2e^- \xlongequal{} PbSO_4$。

(2)正极:PbO_2,电极反应为 $PbO_2+4H^++SO_4^{2-}+2e^- \xlongequal{} PbSO_4+2H_2O$。

(3)电解质溶液:稀硫酸。

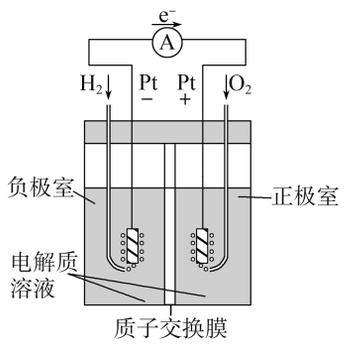
(4)电池总反应:$Pb+PbO_2+2H_2SO_4 \xlongequal{} 2PbSO_4+2H_2O$。

3.燃料电池

(1)燃料电池:一种连续地将燃料和氧化剂的化学能直接转化为电能的化学电源。电极本身不包含活性物质,只是一个催化转化元件。

(2)氢氧燃料电池

①基本构造



②工作原理

电解质溶液	稀 H_2SO_4	KOH 溶液
负极反应	$2H_2-4e^- \xlongequal{} 4H^+$	$2H_2+4OH^--4e^- \xlongequal{} 4H_2O$
正极反应	$O_2+4H^++4e^- \xlongequal{} 2H_2O$	$O_2+2H_2O+4e^- \xlongequal{} 4OH^-$
总反应	$2H_2+O_2 \xlongequal{} 2H_2O$	

(3)燃料电池的优点

①将化学能转化为电能的转化率高(超过 80%),大大提高了能源的利用率。

②排放污染物少甚至零排放,被誉为"绿色发电站"。

◇判一判

判断正误(正确的打"√",错误的打"×")。

(1)燃料电池的活性物质大量储存在电池内部。　(×)

(2)燃料电池工作时,燃料发生氧化反应。　(√)

(3)氢氧燃料电池(酸性电解质)中 O_2 通入正极,电极反应为 $O_2+4H^++4e^- \xlongequal{} 2H_2O$。　(√)

○ 任务型课堂 ○

任务1　二次电池的充、放电分析

探究活动

高铁电池是一种可充电电池,电池的总反应为 $3Zn+2K_2FeO_4+8H_2O \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} 3Zn(OH)_2+2Fe(OH)_3+4KOH$。

活动1　写出该电池放电时的负极反应。

提示:放电时负极反应为 $Zn+2OH^--2e^- \xlongequal{} Zn(OH)_2$。

活动2　根据该电池的总反应分析电池工作时,正极

附近溶液的pH怎样变化？

提示：放电时正极附近生成OH^-，碱性增强，pH变大。

活动3 该电池充电时，应该怎样连接电极？

提示：充电时该电池的正极接外接电源正极，负极接外接电源负极。

【任务总结】

二次电池的充放电分析

(1)充电时电极的连接：充电的目的是使电池恢复其供电能力，因此负极应与电源的负极相连以获得电子，可简记为负接负后作阴极，正接正后作阳极。

(2)工作时的电极反应：同一电极上的电极反应，在充电与放电时，形式上恰好是相反的；同一电极周围的溶液，充电与放电时pH的变化趋势也恰好相反。

评价活动

1. 一种蓄电池在充电和放电时发生的反应为$Fe+NiO_2+2H_2O\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}Fe(OH)_2+Ni(OH)_2$，下列对该蓄电池的推断错误的是（　　）

①放电时，Fe参与负极反应，NiO_2参与正极反应

②放电时，电解质溶液中的阴离子向正极移动

③放电时，负极上的电极反应为$Fe+2H_2O-2e^-=\!=\!=Fe(OH)_2+2H^+$

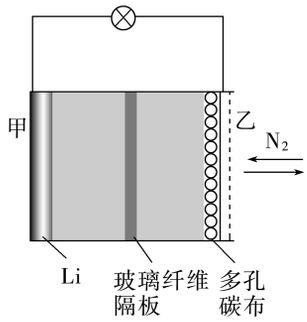
④该蓄电池的电极必须浸入某种碱性电解质溶液中

A.①②　　B.②③

C.①③　　D.③④

B　**解析**：①Fe元素化合价由0价变为+2价，Ni元素化合价由+4价变为+2价，则Fe参与负极反应，NiO_2参与正极反应，正确；②放电时，电解质溶液中的阴离子向负极移动，阳离子向正极移动，错误；③放电时，负极上失电子发生氧化反应，电极反应为$Fe+2OH^--2e^-=\!=\!=Fe(OH)_2$，错误；④由总反应可知此电池为碱性电池，反应中不能出现H^+，只能浸在碱性电解质溶液中，正确。

2. 某科研团队研究出了一款独特的锂氮($Li\text{-}N_2$)电池，电解质溶液为可传导Li^+的有机溶液，其工作原理如图所示。该电池可实现N_2的循环，并对外提供电能。充电时发生的反应为$2Li_3N=\!=\!=N_2\uparrow+6Li$。下列说法不正确的是（　　）



A.锂氮电池为绿色固氮提供了一种可能的途径

B.放电时，Li被N_2氧化

C.放电时，乙电极发生的反应为$N_2+6e^-=\!=\!=2N^{3-}$

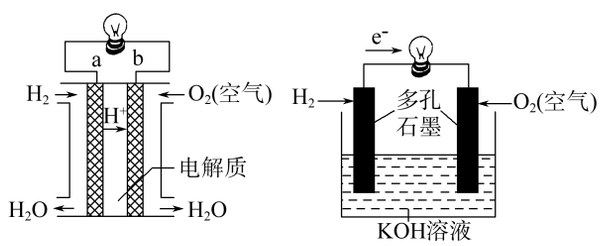
D.理论上该电池每完成一个充、放电周期，电池的总质量不会发生改变

C　**解析**：锂氮电池放电时消耗N_2，充电时释放N_2，实现了N_2的循环，为绿色固氮提供了一种可能的途径，A正确；锂氮($Li\text{-}N_2$)电池充电时发生的反应为$2Li_3N=\!=\!=N_2\uparrow+6Li$，则放电时发生反应$N_2+6Li=\!=\!=2Li_3N$，Li为负极，被$N_2$氧化为$Li_3N$，乙为正极，电极反应为$6Li^++N_2+6e^-=\!=\!=2Li_3N$，B正确，C错误；根据电池充电、放电时发生的反应可知，理论上该电池每完成一个充、放电周期，电池的总质量不会发生改变，D正确。

任务2 掌握燃料电池电极反应的书写方法

探究活动

活动1 如图是不同介质的氢氧燃料电池，它们的电极反应是否相同？



提示：在不同的介质中，电极反应不同。

酸性：
负极：$2H_2-4e^-=\!=\!=4H^+$
正极：$O_2+4H^++4e^-=\!=\!=2H_2O$

碱性：
负极：$2H_2+4OH^--4e^-=\!=\!=4H_2O$
正极：$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$

活动2 上述酸性燃料电池中，若将H_2换成CH_3OH，正极和负极反应是否变化？

提示：在酸性环境下CH_3OH作为负极反应物，电极反应为$CH_3OH+H_2O-6e^-=\!=\!=CO_2+6H^+$；正极$O_2$得电子，电极反应为$O_2+4H^++4e^-=\!=\!=2H_2O$。

【任务总结】

燃料电池电极反应的书写

(1)“6”步突破燃料电池负极反应的书写

①依据电解质溶液确定产物。

②配平除“H”“O”元素之外的其他元素。

③确定得失电子数目。

④用“H^+”(或 OH^- 或 CO_3^{2-} 或 O^{2-})配平电荷。

⑤补“H_2O”配平“H”元素。

⑥最后用“O”检查是否正确。

(2)熟记常见燃料电池的正极电极反应

①酸作介质:$O_2+4H^++4e^-=\!=\!=2H_2O$。

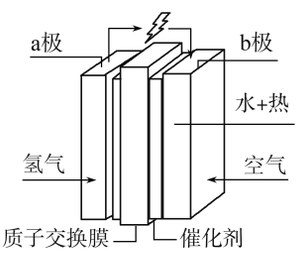
②碱作介质:$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$。

③熔融金属氧化物作介质:$O_2+4e^-=\!=\!=2O^{2-}$。

④熔融碳酸盐作介质:$O_2+2CO_2+4e^-=\!=\!=2CO_3^{2-}$。

评价活动

1.某种氢燃料客车搭载的质子交换膜燃料电池的结构如图所示。下列说法错误的是　　(　　)



A.空气中的 O_2 在 b 极发生还原反应

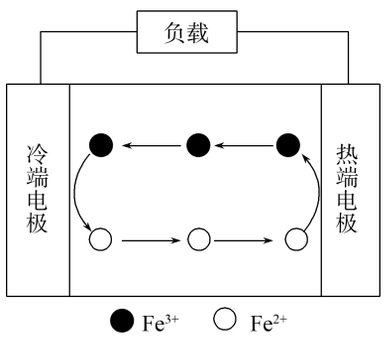
B.质子从 a 极区通过质子交换膜进入 b 极区

C.转移 4 mol 电子时消耗 H_2 44.8 L(标准状况)

D.a 极电极反应为 $H_2+2OH^-+2e^-=\!=\!=2H_2O$

D　**解析**:b 极通入空气(含 O_2),为正极,O_2 在正极得电子发生还原反应,A 正确;a 极为负极(通入 H_2),产生 H^+,质子(H^+)通过质子交换膜从负极(a 极)移向正极(b 极),B 正确;a 极反应为 $H_2-2e^-=\!=\!=2H^+$,转移 4 mol电子时消耗 2 mol H_2,标准状况的下体积为 2 mol×22.4 L·mol^{-1}=44.8 L,C 正确;质子交换膜燃料电池中电解质为酸性,a 极(负极)反应应为 $H_2-2e^-=\!=\!=2H^+$,D 错误。

2.水凝胶热化学电池能实现持续将热能转换为电能。一种聚丙烯酸－纤维素水凝胶热化学电池的工作原理如图所示,当电池两电极存在温度差异时,温差驱动 Fe^{3+}、Fe^{2+} 分别在两极得、失电子。下列说法不正确的是　　(　　)



A.升高热端电极处的温度可以降低电池的电压

B.冷端电极上的反应:$Fe^{3+}+e^-=\!=\!=Fe^{2+}$

C.装置中设置隔热的阳离子交换膜,可更好地保持两端温差

D.在外电路中,电流由冷端电极经负载流向热端电极

A　**解析**:电池工作时,在冷端电极上 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+},故冷端电极为正极;在热端电极上 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+},故热端电极为负极。升高热端电极处的温度使负极更快地失电子,可以提高电池的电压,A 错误;冷端电极 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+},电极反应为 $Fe^{3+}+e^-=\!=\!=Fe^{2+}$,B 正确;装置中设置隔热的阳离子交换膜,可防止两端热交换,更好地保持两端温差,C 正确;在外电路中,电流由正极(冷端电极)经负载流向负极(热端电极),D 正确。

课后素养评价(二十三)　化学电源

建议用时:30分钟

基础巩固

1.电子表和电子计算器的电源通常用微型银锌电池,其电极分别是 Ag_2O 和 Zn,电解质溶液为 KOH 溶液,总反应为 $Ag_2O+H_2O+Zn=\!=\!=Zn(OH)_2+2Ag$。下列说法正确的是　　(　　)

A.Ag_2O 是正极,Zn 是负极

B.锌极上发生的电极反应为 $Zn-2e^-=\!=\!=Zn^{2+}$

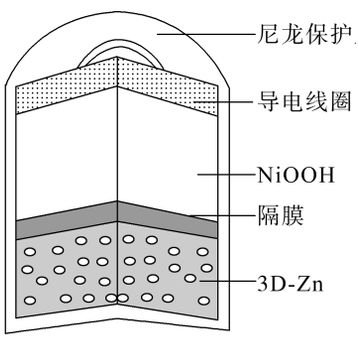
C.工作时,电池负极区溶液 pH 增大

D.工作时,电子由 Ag_2O 极经外电路流向 Zn 极

A　**解析**:根据总反应可知,金属锌失去电子发生氧化反应,为负极,Ag_2O 得到电子发生还原反应,为正极,A 项正确;负极 Zn 失去电子生成 Zn^{2+},会与溶液中的 OH^- 结合,因此锌极的电极反应为 $Zn+2OH^--2e^-=\!=\!=Zn(OH)_2$,B 项错误;负极区 Zn^{2+} 与 OH^- 结合,溶液中 OH^- 浓度减小,pH 减小,C

项错误;该电池工作时,电子由锌极经外电路流向Ag_2O极,D项错误。

2.三维多孔海绵状Zn(3D-Zn)可以高效沉积ZnO,强碱性3D-Zn-NiOOH二次电池结构如图所示,放电时电池反应为$Zn+2NiOOH+H_2O=\!=\!=ZnO+2Ni(OH)_2$。下列说法正确的是 (　　)



A.放电时正极反应为$NiOOH+H_2O+e^-=\!=\!=Ni(OH)_2+OH^-$

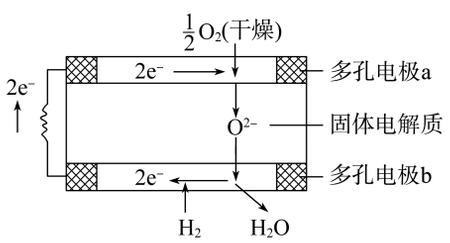
B.充电时导电线圈应与外接直流电源的负极相连

C.放电时电解质溶液的碱性减弱

D.放电时每沉积0.1 mol ZnO,有0.1 mol OH^-通过隔膜

A　**解析**:由图可知,放电时三维多孔海绵状Zn为原电池的负极,电极反应为$Zn+2OH^--2e^-=\!=\!=ZnO+H_2O$,导电线圈为正极,电极反应为$NiOOH+H_2O+e^-=\!=\!=Ni(OH)_2+OH^-$,A正确;充电时,导电线圈与外接直流电源的正极相连,B错误;由放电时电池反应可知,强碱性溶液中水的量减少,则溶液中$c(OH^-)$增大,电解质溶液的碱性增强,C错误;放电时每沉积0.1 mol ZnO转移0.2 mol e^-,有0.2 mol OH^-通过隔膜,D错误。

3.固体氧化物燃料电池是以固体氧化锆-氧化钇为电解质,这种固体电解质在高温下允许氧离子(O^{2-})在其间通过。该电池的工作原理如图所示,其中多孔电极a、b均不参与电极反应。下列判断正确的是 (　　)



A.多孔电极a上有O_2参加反应,为电池的负极

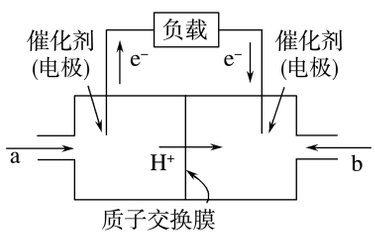
B.多孔电极b的电极反应为$H_2+O^{2-}+2e^-=\!=\!=H_2O$

C.多孔电极a的电极反应为$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$

D.该电池的总反应为$2H_2+O_2=\!=\!=2H_2O$

D　**解析**:多孔电极b上通入H_2,电子从多孔电极b流向多孔电极a,所以多孔电极b为负极,H_2在该极发生氧化反应;多孔电极a为正极,O_2在该极发生还原反应,A错误;负极的电极反应为$H_2+O^{2-}-2e^-=\!=\!=H_2O$,B错误;正极的电极反应为$O_2+4e^-=\!=\!=2O^{2-}$,C错误;电池总反应为$2H_2+O_2=\!=\!=2H_2O$,D正确。

4.甲醇燃料电池的结构示意图如图所示,甲醇在催化剂作用下提供质子(H^+)和电子,电子经外电路、质子经内电路到达另一极与氧气反应,电池总反应为$2CH_3OH+3O_2=\!=\!=2CO_2+4H_2O$。下列说法不正确的是 (　　)



(提示:质子交换膜只允许H^+通过)

A.左电极为电池的负极,a处通入的物质是甲醇

B.正极反应为$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$

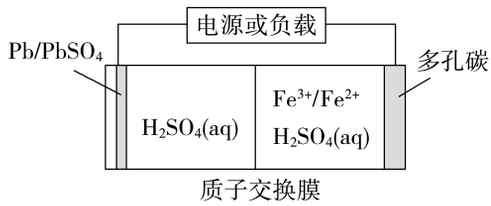
C.负极反应为$CH_3OH+H_2O-6e^-=\!=\!=CO_2\uparrow+6H^+$

D.该电池提供1 mol e^-,消耗氧气0.25 mol

B　**解析**:根据电子流向或H^+的移动方向,可以判断a处通甲醇,b处通O_2,A说法正确;负极反应为$2CH_3OH+2H_2O-12e^-=\!=\!=2CO_2\uparrow+12H^+$,正极反应为$3O_2+12H^++12e^-=\!=\!=6H_2O$,B说法错误,C说法正确;当电池提供1 mol电子时,消耗O_2为$1\times\frac{3}{12}$ mol=0.25 mol,D说法正确。

拓展提高

5.某低成本储能电池原理如图所示。下列说法正确的是 (　　)



A.放电时负极质量减小

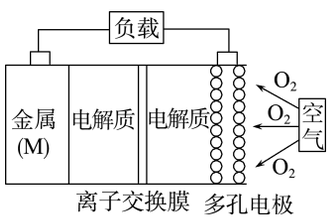
B.储能过程中电能转变为化学能

C.放电时右侧H^+通过质子交换膜移向左侧

D.充电总反应:$Pb+SO_4^{2-}+2Fe^{3+}=\!=\!=PbSO_4+2Fe^{2+}$

B　**解析**：放电时，负极发生反应 $Pb+SO_4^{2-}-2e^-=\!=\!=PbSO_4$，正极发生反应 $Fe^{3+}+e^-=\!=\!=Fe^{2+}$，总反应为 $Pb+SO_4^{2-}+2Fe^{3+}=\!=\!=PbSO_4+2Fe^{2+}$。由上述分析可知，放电时，负极由 Pb 变为 $PbSO_4$，电极质量增加，A 错误；储能过程为充电过程，充电过程中电能转化为化学能，B 正确；放电时，阳离子向电池正极移动，故放电时左侧 H^+ 通过质子交换膜移向右侧，C 错误；可充电电池的充电过程与放电过程相反，充电过程的总反应为 $PbSO_4+2Fe^{2+}=\!=\!=Pb+SO_4^{2-}+2Fe^{3+}$，D 错误。

6. 金属(M)-空气电池(如图所示)具有原料易得、能量密度高等优点，有望成为新能源汽车和移动设备的电源。该类电池放电的总反应为 $4M+nO_2+2nH_2O=\!=\!=4M(OH)_n$。下列说法不正确的是(电池的“理论比能量”指单位质量的电极材料理论上能释放出的最大电能)　(　　)



A. 比较 Mg、Al、Zn 三种金属-空气电池，Al-空气电池的理论比能量最高

B. 为防止负极区沉积 $Mg(OH)_2$，宜采用中性电解质及阳离子交换膜

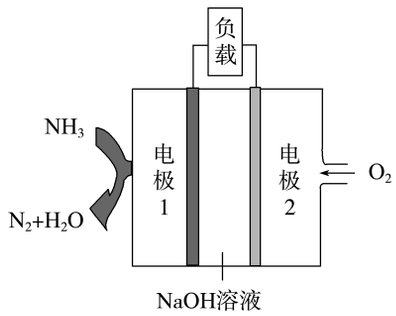
C. 电池放电过程的正极反应：$O_2+4H^++4e^-=\!=\!=2H_2O$

D. 多孔电极可增大电极与电解质溶液的接触面积，有利于氧气扩散至电极表面

C　**解析**：提供 1 mol 电子时，消耗 Mg、Al、Zn 的质量分别为 12 g、9 g 和 32.5 g，则 Al-空气电池的理论比能量最高，A 正确；Mg^{2+} 与 OH^- 反应生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀，故为防止负极区沉积 $Mg(OH)_2$，宜采用中性电解质及阳离子交换膜，阻止 OH^- 移向负极，B 正确；多孔电极是正极，空气中 O_2 通入正极发生还原反应，电极反应为 $O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$，C 错误；多孔电极的表面积大，可增大电极与电解质溶液的接触面积，有利于氧气扩散至电极表面，D 正确。

创新应用

7. (1)某公司设计的曾用于驱动潜艇的液氨-液氧燃料电池示意图如下图所示。下列有关说法正确的是_____(填字母序号)。



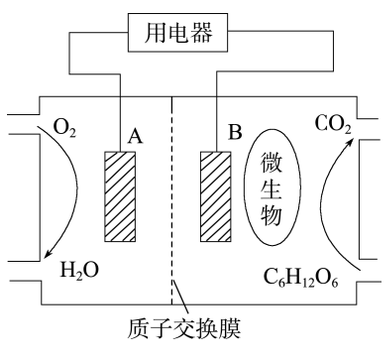
a. 电池工作时，Na^+ 向负极移动

b. 电子由电极 2 经外电路流向电极 1

c. 电池总反应为 $4NH_3+3O_2=\!=\!=2N_2+6H_2O$

d. 电极 2 发生的电极反应为 $O_2+4H^++4e^-=\!=\!=2H_2O$

(2)以葡萄糖为燃料的微生物燃料电池的结构示意图如图所示。



①B 为微生物燃料电池的_____极，其电极反应为_____。

②电池工作时，每消耗 1 mol 氧气，理论上生成标准状况下 CO_2_____L。

③该电池_____(填“能”或“不能”)在高温下工作。

解析：(1)电池工作时，Na^+ 向正极移动，a 错误；电极 1 上氨失去电子被氧化，是负极，电极 2 是正极，故电子由电极 1 沿着导线流向电极 2，b 错误；该燃料电池的总反应是氨被氧气氧化的反应，故电池总反应为 $4NH_3+3O_2=\!=\!=2N_2+6H_2O$，c 正确；电极 2 上氧气得电子被还原，产生氢氧根离子，发生的电极反应为 $O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$，d 错误。(2)①B 上葡萄糖被氧化生成二氧化碳，故 B 为微生物燃料电池的负极，其电极反应为 $C_6H_{12}O_6+6H_2O-24e^-=\!=\!=6CO_2\uparrow+24H^+$。②电池总反应为 $C_6H_{12}O_6+6O_2=\!=\!=6H_2O+6CO_2\uparrow$，由总反应知，在电池反应中每消耗 1 mol 氧气，理论上生成 1 mol 二氧化碳，标准状况下为 22.4 L。③高温下微生物失去生理活性，故该电池不能在高温下工作。

答案：(1)c　(2)①负　$C_6H_{12}O_6+6H_2O-24e^-=\!=\!=6CO_2\uparrow+24H^+$　②22.4　③不能

第二节　电解池

第1课时　电解原理

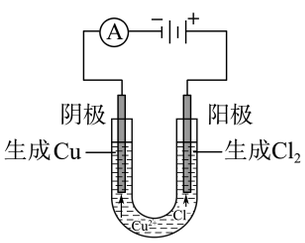
学习任务目标

1.了解电解池的工作原理和构成条件，认识电解在实现物质转化和储存能量中的具体应用。
2.能分析、解释电解池的工作原理，能设计简单的电解池。
3.认识化学能与电能之间的相互转化，能量的转化遵循能量守恒定律。

○ 问题式预习 ○

一、电解 $CuCl_2$ 溶液

1.实验探究



实验现象	实验结论
与直流电源负极相连的石墨棒上逐渐覆盖一层红色物质	析出了单质铜
与直流电源正极相连的石墨棒上有刺激性气味的气体产生，湿润的碘化钾淀粉试纸变成蓝色	产生了氯气

2.原理探究

(1)在水溶液中，$CuCl_2$ 电离生成了 Cu^{2+} 和 Cl^-：$CuCl_2 \xlongequal{} Cu^{2+}+2Cl^-$（填电离方程式）；通电前，$Cu^{2+}$ 和 Cl^- 在溶液中做自由运动。

(2)通电时，在电场的作用下，自由运动的离子改做定向运动，即阴离子(Cl^-)向阳极(与直流电源的正极相连)迁移，阳离子(Cu^{2+})向阴极(与直流电源的负极相连)迁移。

(3)阳极电极反应是 $2Cl^- - 2e^- \xlongequal{} Cl_2\uparrow$，阴极电极反应是 $Cu^{2+}+2e^- \xlongequal{} Cu$，总反应是 $Cu^{2+}+2Cl^- \xlongequal{电解} Cu+Cl_2\uparrow$。

(4)结论：电解质溶液的导电过程，就是电解质溶液的电解过程。

二、电解原理

1.电解：使电流通过电解质溶液(或熔融电解质)而在阳极、阴极引起氧化还原反应的过程。

2.电解池

(1)定义：电解池是将电能转化为化学能的装置。

(2)电解池的构成条件

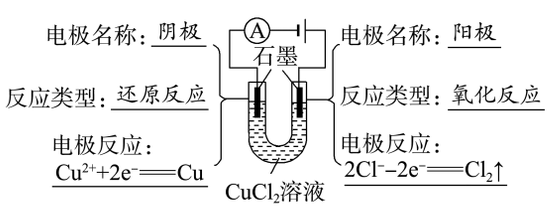
①有外接直流电源。

②有与直流电源相连的两个电极。其中与直流电源正极相连的叫阳极，与直流电源负极相连的叫阴极。

③有电解质溶液或熔融电解质。

④形成闭合回路。

(3)电极名称及电极反应(以惰性电极电解 $CuCl_2$ 溶液为例)



(4)电子和离子移动方向

①电子：从直流电源负极流向电解池的阴极，从电解池的阳极流向直流电源的正极。

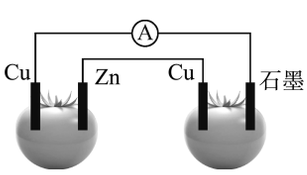
②离子：阳离子移向电解池的阴极；阴离子移向电解池的阳极。

○ 任务型课堂 ○

任务1 判断电解池的电极及电极产物

评价活动

1.某化学兴趣小组在实验室自制的水果电化学装置如图所示，装置连接好后，电流计指针发生了偏转，下列说法正确的是（　　）



A.石墨是原电池正极

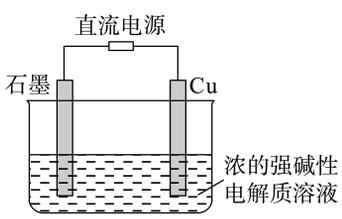
B.锌片上发生还原反应

C.电子经导线由左侧铜电极流向石墨电极

D.两个番茄中 H^+ 均移向铜片

D　**解析**：依据金属活动性差异判断，左装置是原电池，右装置是电解池。左装置中，Zn 为原电池负极，Cu 为原电池正极。右装置中，石墨与原电池正极相连，作电解池的阳极；Cu 与原电池负极相连，作电解池的阴极。由分析可知，石墨与原电池正极相连，作电解池的阳极，A 错误；锌为原电池负极，失电子发生氧化反应，B 错误；石墨为电解池的阳极，该部分电路中，电子由石墨电极经外电路流向原电池的正极（左侧铜电极），C 错误；电解池中 H^+ 移向阴极（右装置的 Cu 电极），原电池中 H^+ 移向正极（左装置中的 Cu 电极），D 正确。

2. Cu_2O 是一种半导体材料，一种制取 Cu_2O 的电解池示意图如下所示，总反应为 $2Cu+H_2O \xlongequal{电解} Cu_2O+H_2\uparrow$。下列说法正确的是　（　　）



A.铜电极产生 H_2

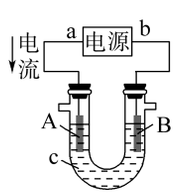
B.石墨电极接直流电源的正极

C.当有 1 mol 电子转移时，有 0.5 mol Cu_2O 生成

D.铜电极的电极反应为 $2Cu+H_2O+2e^- \xlongequal{} Cu_2O+2H^+$

C　**解析**：由电解总反应知，Cu 失电子作阳极，连接电源的正极，石墨作阴极，连接电源的负极，在阴极上产生 H_2，A、B 错误；根据反应可知，转移 2 mol 电子时生成1 mol Cu_2O，当有 1 mol 电子转移时，有 0.5 mol Cu_2O 生成，C 正确；电解质溶液是强碱性的，故铜电极的电极反应为 $2Cu+2OH^- -2e^- \xlongequal{} Cu_2O+H_2O$，D 错误。

3. 电解原理在化学工业中有广泛的应用。如图所示，一电解池装置 U 形管内装有电解液 c，A、B 是两块电极板，通过导线与直流电源相连。



(1)若 A、B 都是惰性电极，电解质溶液 c 是饱和 NaCl 溶液，实验开始时，同时在 U 形管两边各滴入几滴酚酞溶液，请判断：

①a 电极是_____（填“正”或“负”）极，B 电极是_____（填“阴”或“阳”）极。

②A 电极上的电极反应为_____，B 电极上的电极反应为_____。

③检验 A 电极上产物的方法是_____。

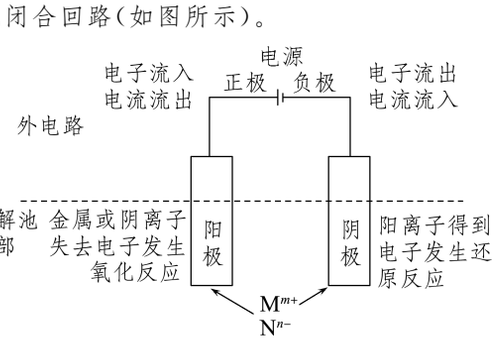
(2)若图示装置为用惰性电极电解 $CuSO_4$ 溶液的装置，其中阴极上析出 Cu 的质量为3.2 g，则阳极上产生的气体在标准状况下的体积为_____；常温下，若将电解后的溶液稀释至 1 L，则溶液的 pH 为_____。

解析：(1)根据电流的方向可知，a 电极为电源的正极，b 电极为电源的负极。A 电极为阳极，发生氧化反应：$2Cl^- -2e^- \xlongequal{} Cl_2\uparrow$，B 电极为阴极，发生还原反应：$2H_2O+2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow+2OH^-$。氯气可用湿润的淀粉碘化钾试纸检验。(2)用惰性电极电解 $CuSO_4$ 溶液时，阳极反应为 $2H_2O-4e^- \xlongequal{} O_2\uparrow+4H^+$，阴极反应为 $Cu^{2+}+2e^- \xlongequal{} Cu$，根据得失电子守恒可知，$n(O_2)=\frac{1}{2}n(Cu)=\frac{1}{2}\times\frac{3.2\ g}{64\ g\cdot mol^{-1}}=0.025\ mol$，即标准状况下 $V(O_2)=0.025\ mol\times22.4\ L\cdot mol^{-1}=0.56\ L$；根据反应 $2CuSO_4+2H_2O \xlongequal{电解} 2Cu+O_2\uparrow+2H_2SO_4$ 可知，电解后溶液中 $n(H^+)=4n(O_2)=0.1\ mol$，所以 $c(H^+)=0.1\ mol\cdot L^{-1}$，pH=1。

答案：(1)①正　阴　②$2Cl^- -2e^- \xlongequal{} Cl_2\uparrow$　$2H_2O+2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow+2OH^-$　③把湿润的淀粉碘化钾试纸放在 A 电极附近，试纸变蓝，则证明 A 电极上的产物为氯气　(2)0.56 L　1

【任务总结】

接通电路后，电源、金属导线、阴极和阳极与电解质溶液形成闭合回路（如图所示）。



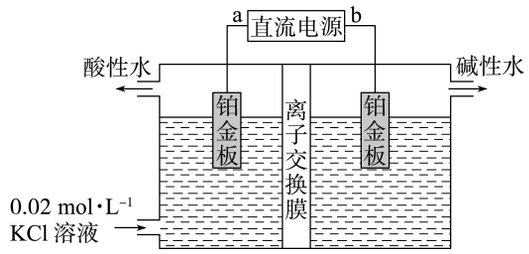
(1)电流方向：电源正极→金属导线→阳极→电解质溶液→阴极→金属导线→电源负极。

(2)电子、离子移动方向：在电解质溶液中，阳离子向阴极移动，阴离子向阳极移动；在外电路中，电子由阳极→正极，负极→阴极。

任务2 电解方程式的书写与电解规律

探究活动

某些无公害免农药果园利用如图所示电解装置，进行果品的安全生产，解决了农药残留所造成的生态及健康危害问题。



活动1 推测a、b两极分别是电源的什么极？分别写出a、b所接两电极的电极反应。

提示：由“碱性水”可推知b为直流电源的负极，所接铂电极为阴极，电极反应为 $2H_2O+2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow+2OH^-$，a为直流电源的正极，所接铂电极为阳极，阳极电极反应为 $2Cl^- -2e^- \xlongequal{} Cl_2\uparrow$。

活动2 该装置中“酸性水”是什么物质？如何达到杀菌效果？

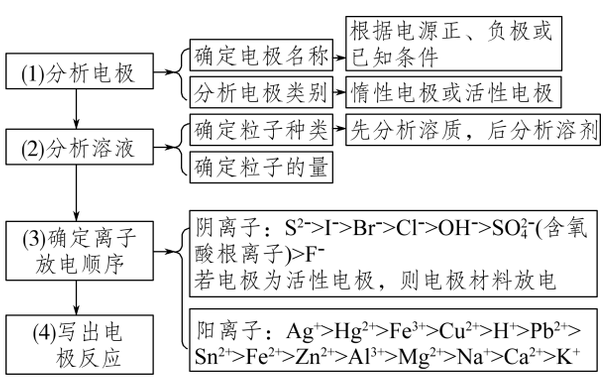
提示：阳极反应为 $2Cl^- -2e^- \xlongequal{} Cl_2\uparrow$，进一步发生反应：$Cl_2+H_2O \rightleftharpoons HCl+HClO$，故“酸性水”中含HClO，具有强氧化性，能杀菌。

活动3 离子交换膜为阴离子交换膜吗？

提示：右侧生成 OH^-，根据电荷守恒可知 K^+ 穿过离子交换膜移到右侧，即该离子交换膜为阳离子交换膜。

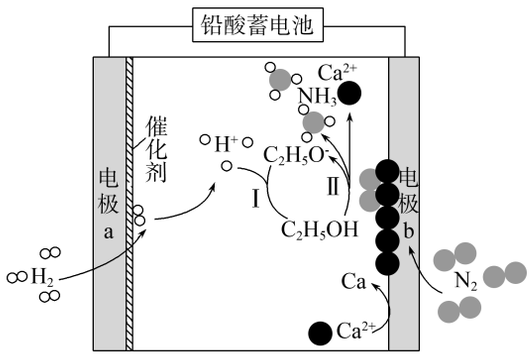
【任务总结】

电解池电极反应的书写步骤



评价活动

1. 研究发现，金属钙可代替金属锂用于在电源驱动下将 N_2 还原成 NH_3，原理如图所示。已知：电解质溶液由 $Ca(BH_4)_2$ 和少量 C_2H_5OH 溶于有机溶剂形成。下列说法错误的是 （ ）



A.与电极a相连的铅酸蓄电池电极材料为 PbO_2

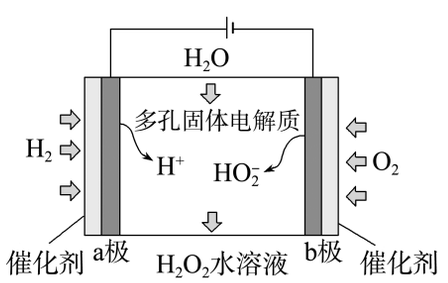
B.电子由电极b沿导线流向电极a

C.过程Ⅱ中生成 NH_3 的离子方程式为 $3Ca+N_2+6C_2H_5OH \xlongequal{} 3Ca^{2+}+2NH_3+6C_2H_5O^-$

D.理论上电解一段时间后 C_2H_5OH 浓度基本不变

B **解析**：由电解池工作原理可知，H_2 在电极a上失去电子生成 H^+，电极a为阳极，Ca^{2+} 在电极b上得到电子生成Ca，电极b为阴极。由电解池工作原理可知，H_2 在电极a上失去电子生成 H^+，电极a为阳极，铅酸蓄电池中 PbO_2 为正极，则与电极a相连的铅酸蓄电池电极材料为 PbO_2，A正确；由分析可知，电极a为阳极，电极b为阴极，电子由电极a沿导线流向电极b，B错误；过程Ⅱ中 N_2 和Ca、C_2H_5OH 反应生成 Ca^{2+}、NH_3 和 $C_2H_5O^-$，离子方程式为 $3Ca+N_2+6C_2H_5OH \xlongequal{} 3Ca^{2+}+2NH_3+6C_2H_5O^-$，C正确；在电解池中，存在着 $C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5O^- \longrightarrow C_2H_5OH$ 的循环，理论上电解一段时间后 C_2H_5OH 浓度基本不变，D正确。

2. 病毒对消毒剂敏感，75%酒精、双氧水等均可灭活病毒。科学家研究出了一种直接电化学合成 H_2O_2 的方法，装置如图所示。下列叙述不正确的是 （ ）



A.该装置的工作原理是将化学能转化成电能

B.b极发生的电极反应为 $O_2+H_2O+2e^- \xlongequal{} HO_2^-+OH^-$

C.电池工作时，内部发生反应：$HO_2^-+OH^-+2H^+ \xlongequal{} H_2O_2+H_2O$

D.电路中通过2 mol电子，消耗氧气22.4 L(标准状况)

A **解析**：该装置是电解池，将电能转化为化学能，

A 错误；b 电极为阴极，O_2 得电子生成 HO_2^-，电极反应为 $O_2+H_2O+2e^-=\!=\!=HO_2^-+OH^-$，B 正确；装置中阴极生成 HO_2^-、OH^-，阳极生成 H^+，所以电池工作时，内部生成的 HO_2^-、OH^- 与 H^+ 反应生成 H_2O_2 和 H_2O，C 正确；b 电极为阴极，电极反应为 $O_2+H_2O+2e^-=\!=\!=HO_2^-+OH^-$，电路中通过 2 mol 电子，消耗 1 mol O_2，标准状况下的体积为 22.4 L，D 正确。

课后素养评价（二十四）　电解原理

建议用时：30分钟

基础巩固

1.若两电极材料均为石墨，电解 $AgNO_3$ 溶液时，下列说法正确的是　（　　）

A.两电极的质量均增大

B.两电极均产生气体

C.溶液中 Ag^+ 的浓度增大

D.溶液的酸性增强

D　**解析**：以石墨为电极材料电解 $AgNO_3$ 溶液时，阴极的电极反应：$4Ag^++4e^-=\!=\!=4Ag$，生成银单质，电极的质量增大，阳极电极反应：$2H_2O-4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+4H^+$，无固体生成，电极的质量不变，A、B 错误；总反应：$4Ag^++2H_2O\xlongequal{电解}4Ag+O_2\uparrow+4H^+$，不断消耗 Ag^+ 生成 H^+，溶液的酸性增强，C 错误，D 正确。

2.将一直流电源的正、负极（电极材料为 Pt），用玻璃片分别压在一张用食盐水、碘化钾溶液、淀粉溶液和石蕊溶液浸透的滤纸上，经过一段时间后，两极附近滤纸的颜色变化是　（　　）

选项	A	B	C	D
阳极	蓝	白	红	蓝
阴极	白	蓝	蓝	蓝

D　**解析**：阳极上 I^- 放电生成 I_2，使淀粉变蓝，阴极上 H^+ 放电后，使溶液中的 $c(H^+)<c(OH^-)$，呈碱性，使石蕊溶液显蓝色。

3.等物质的量的 $BaCl_2$、K_2SO_4 和 $AgNO_3$ 溶于水形成混合溶液，用石墨电极电解此溶液，经过一段时间后，阴、阳两极收集到的气体的物质的量之比为 3∶2。下列说法正确的是　（　　）

A.两极共生成两种气体

B.电解过程中混合溶液的碱性持续增强

C.阴极上 Ag^+ 放电，电极质量增加

D.向电解后的溶液中通入适量的 HCl 可使溶液恢复到电解前的状态

B　**解析**：等物质的量的 $BaCl_2$、K_2SO_4 和 $AgNO_3$ 溶于水形成混合溶液，发生反应 $SO_4^{2-}+Ba^{2+}=\!=\!=BaSO_4\downarrow$、$Cl^-+Ag^+=\!=\!=AgCl\downarrow$，混合后，溶液中溶质为等物质的量的 KCl、$KNO_3$，用石墨电极电解此溶液，阳极的电极反应为 $2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$，然后是 $2H_2O-4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+4H^+$，阴极的电极反应为 $2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$，一段时间后，阴、阳两极产生的气体的物质的量之比为 3∶2，说明阳极生成 Cl_2、O_2，阴极生成 H_2，共生成 H_2、Cl_2 和 O_2 三种气体，A 错误；首先是 KCl 溶液电解生成 KOH 溶液，然后是电解 KOH 溶液（相当于电解水），则 $c(OH^-)$ 不断增大，溶液的碱性持续增强，B 正确；混合后 Ag^+ 生成 AgCl 沉淀，阴极发生反应 $2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$，电极质量不变，C 错误；向电解后的溶液中通入适量的 HCl 和水才可使溶液恢复到电解前的状态，D 错误。

4.将含有 KCl、$CuBr_2$、Na_2SO_4 三种物质的水溶液用铂电极进行电解，且电解时间足够长。有以下结论：①溶液中几乎没有 Br^-；②电解质溶液为无色；③最终溶液显碱性；④K^+、Na^+ 和 SO_4^{2-} 的浓度几乎没有变化。其中正确的是（设 Cl_2、Br_2 全部从溶液中逸出）　（　　）

A.①②③　　B.③

C.①④　　D.①②③④

A　**解析**：溶液中存在的阴离子有 Cl^-、Br^-、SO_4^{2-}、OH^-，阳离子有 K^+、Cu^{2+}、Na^+、H^+。因用惰性电极电解足够长时间，阴离子首先放电的是 Br^-：$2Br^--2e^-=\!=\!=Br_2\uparrow$，其次是 Cl^-：$2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$，最后是 OH^-：$4OH^--4e^-=\!=\!=2H_2O+O_2\uparrow$，$SO_4^{2-}$ 在溶液中不放电；阳离子首先放电的是 Cu^{2+}：$Cu^{2+}+2e^-=\!=\!=Cu$，其次是 H^+：$2H^++2e^-=\!=\!=H_2\uparrow$。所以先电解 $CuBr_2$，阳极生成 Br_2，阴极析出 Cu，当 $CuBr_2$ 电解完毕时，相当于继续电解 HCl（H^+ 来源于水），当 Cl^- 消耗尽时，则继续电解水。由于 Cu^{2+} 转化为 Cu，电解液变为无色；Cl^- 放电时，水电离出的 H^+ 放电，使溶液中的 OH^- 浓度增大；由于电解足够长时间，水被消耗，K^+、Na^+、SO_4^{2-} 浓度会增大。

5.用惰性电极进行电解，下列说法正确的是　（　　）

A.电解稀硫酸，实质上是电解水，故溶液 pH 变小

B.电解稀 NaOH 溶液，要消耗 OH^-，故溶液 pH 减小

C.电解 Na_2SO_4 溶液，在阴极和阳极上析出产物的物质的量之比为 1∶2

D.电解 $CuCl_2$ 溶液，在阴极和阳极上析出产物的物质的量之比为 1∶2

A　**解析**：电解稀硫酸，其实质是电解水，因溶剂减少，H_2SO_4 浓度将增大，故溶液的 pH 变小，A 项正确；电解稀 NaOH 溶液，虽然 OH^- 在阳极放电，但同时 H^+ 也在阴极放电，其实质是电解水，溶液中溶质的浓度变大，故溶液的 pH 变大，B 项错误；电解 Na_2SO_4 溶液，其实质是电解水，在阴极和阳极分别析出 H_2 和 O_2，二者的物质的量之比为 2∶1，C 项错误；电解 $CuCl_2$ 溶液，在阴、阳两极上分别析出 Cu 和 Cl_2，二者的物质的量之比为 1∶1，D 项错误。

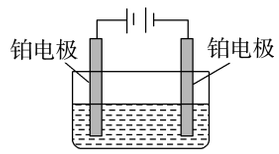
6. 用阳极 X 和阴极 Y 电解 Z 的水溶液，电解一段时间后，再加入 W，能使溶液恢复到电解前的状态。下列符合题意的一组是　（　　）

选项	X	Y	Z	W
A	C	Fe	NaCl	H_2O
B	Pt	Cu	$CuSO_4$	$CuSO_4$ 溶液
C	C	C	H_2SO_4	H_2O
D	Ag	Fe	$AgNO_3$	$AgNO_3$ 晶体

C　**解析**：A 项，阳极为惰性电极，在阳极是 Cl^- 放电，$2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$，在阴极是 H^+ 放电，$2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$，通入 HCl(g) 能使溶液恢复到原状态，不符合题意；B 项，阳极为惰性电极，在阳极是 OH^- 放电，$4OH^- - 4e^- = O_2\uparrow + 2H_2O$，在阴极是 Cu^{2+} 放电，$2Cu^{2+} + 4e^- = 2Cu$，加入 CuO(s) 能使溶液恢复到原状态，不符合题意；C 项，两电极均为惰性电极，在阴极是 H^+ 放电，在阳极是 OH^- 放电，其实质是电解水，加适量水可使溶液恢复到原状态，符合题意；D 项，Ag 为阳极，为活性电极，电极反应为 $Ag - e^- = Ag^+$，阴极反应为 $Ag^+ + e^- = Ag$，$AgNO_3$ 溶液浓度不变，不需加 $AgNO_3$ 晶体恢复到原状态，不符合题意。

拓展提高

7. 现用 Pt 电极电解 1 L 浓度均为 0.1 mol·L^{-1} 的 HCl、$CuSO_4$ 的混合溶液，装置如图所示，下列说法正确的是　（　　）



A.电解开始时阴极有 H_2 放出

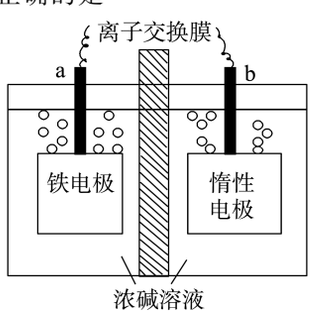
B.电解开始时阳极上发生反应：$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

C.整个电解过程中，SO_4^{2-} 不参与电极反应

D.当电路中通过电子的物质的量超过 0.1 mol 时，此时阴极放电的离子发生了变化

C　**解析**：由于氧化性：$Cu^{2+} > H^+$，则电解开始阶段阴极上 Cu^{2+} 放电生成 Cu，不产生 H_2，A 错误；铂电极是惰性电极，开始阶段阳极上 Cl^- 放电，电极反应为 $2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$，B 错误；由于还原性：$Cl^- > OH^-$(水)$> SO_4^{2-}$，故整个电解过程中，$SO_4^{2-}$ 不参与电极反应，C 正确；1 L 浓度均为 0.1 mol·L^{-1} 的 HCl、$CuSO_4$ 的混合溶液中，含有 0.1 mol HCl 和 0.1 mol $CuSO_4$，阴极上 Cu^{2+} 优于 H^+ 先放电，0.1 mol Cu^{2+} 完全放电时，电路中通过 0.2 mol 电子，故电路中通过电子的量超过 0.1 mol 时，此时阴极放电的离子不一定发生变化，D 错误。

8. 高铁酸盐(如 Na_2FeO_4)已经被广泛应用在水处理方面，以铁质材料为阳极，在高浓度强碱溶液中利用电解的方式可以制备高铁酸盐，装置如图所示。下列说法不正确的是　（　　）



A.a 为阳极，电极反应为 $Fe + 8OH^- - 6e^- = FeO_4^{2-} + 4H_2O$

B.为防止高铁酸根扩散被还原，则离子交换膜为阴离子交换膜

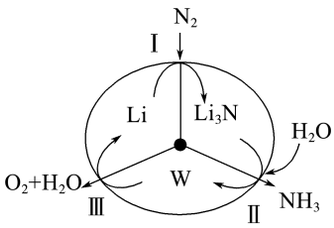
C.在电解过程中溶液中的阳离子向 b 极移动

D.铁电极上有少量气体产生的原因可能是发生了反应 $4OH^- - 4e^- = O_2\uparrow + 2H_2O$

B　**解析**：铁电极材料为阳极，在高浓度强碱溶液中利用电解的方式可以制备高铁酸盐，所以铁是阳极，电极反应为 $Fe + 8OH^- - 6e^- = FeO_4^{2-} + 4H_2O$，故 A 正确；阳离子交换膜可以阻止 FeO_4^{2-} 进入阴极区域，故 B 错误；在电解过程中溶液中的阳离子向阴极移动，所以阳离子向 b 极移动，故 C 正确；铁电极上发生氧化反应，所以生成的气体可能是氧气，电极反应是 $4OH^- - 4e^- = O_2\uparrow +$

$2H_2O$，故 D 正确。

9. 科研工作者研发了一种 SUNCAT 的系统，借助锂循环可持续合成氨，其原理如图所示。下列说法不正确的是（　　）



A. 过程Ⅰ得到的 Li_3N 中 N 元素为 −3 价

B. 过程Ⅱ生成 W 的反应：$Li_3N+3H_2O=\!=\!=3LiOH+NH_3\uparrow$

C. 过程Ⅲ中能量转化的形式：化学能转变为电能

D. 过程Ⅲ涉及反应：$4OH^- -4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$

C　**解析**：根据图示可知，过程Ⅰ是 N_2 和 Li 反应生成 Li_3N，化学方程式为 $N_2+6Li=\!=\!=2Li_3N$；过程Ⅱ是 Li_3N 和 H_2O 反应生成 LiOH 和 NH_3，化学方程式为 $Li_3N+3H_2O=\!=\!=3LiOH+NH_3\uparrow$，即 W 为 LiOH；过程Ⅲ是由 LiOH 转变为金属 Li、氧气和水，故过程Ⅲ是对 LiOH 进行了电解，阳极上的电极反应为 $4OH^- -4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$，阴极上 Li^+ 放电：$Li^++e^-=\!=\!=Li$。金属无负价，故 Li_3N 中 Li 为 +1 价，则 N 为 −3 价，A 正确；过程Ⅱ的化学方程式为 $Li_3N+3H_2O=\!=\!=3LiOH+NH_3\uparrow$，B 正确；过程Ⅲ为电解 LiOH，故是将电能转化为化学能，C 错误；由于过程Ⅲ为电解 LiOH，故其阳极上的电极反应为 $4OH^- -4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$，D 正确。

创新应用

10. 按图 1 所示装置进行电解，A、B、C、D 均为铂电极，回答下列问题。

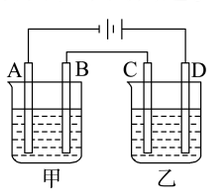


图1

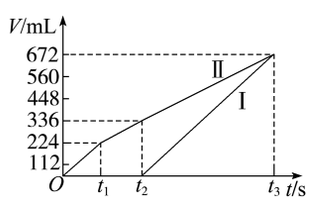


图2

(1) 甲槽电解的是 200 mL 一定浓度的 NaCl 与 $CuSO_4$ 的混合溶液，理论上两极所得气体的体积随时间变化的关系如图 2 所示（气体体积已换算成标准状况下的体积，电解前后溶液的体积变化忽略不计）。

①原混合溶液中 NaCl 的物质的量浓度为_____ $mol\cdot L^{-1}$，$CuSO_4$ 的物质的量浓度为_____ $mol\cdot L^{-1}$。

②t_2 时所得溶液的 pH=_____。

(2) 乙槽为 200 mL $CuSO_4$ 溶液，乙槽内电解的总离子方程式为_____。当 C 极析出 0.64 g 物质时，乙槽溶液中生成的 H_2SO_4 为_____ mol。电解后，若使乙槽内的溶液完全复原，可向乙槽中加入_____（填字母序号）。

A. $Cu(OH)_2$　　B. CuO

C. $CuCO_3$　　D. $Cu_2(OH)_2CO_3$

解析：(1)①A、B、C、D 均为惰性电极 Pt，甲槽电解 NaCl 和 $CuSO_4$ 的混合液，阳极上离子放电顺序为 $Cl^->OH^->SO_4^{2-}$，阴极上离子放电顺序为 $Cu^{2+}>H^+>Na^+$，开始阶段阴极上析出 Cu，阳极上产生 Cl_2，则图 2 中曲线Ⅰ代表阴极产生气体体积的变化，曲线Ⅱ代表阳极产生气体体积的变化。阳极上发生的反应依次为 $2Cl^- -2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$、$4OH^- -4e^-=\!=\!=2H_2O+O_2\uparrow$，由曲线Ⅱ可知，$Cl^-$ 放电完全时生成 224 mL Cl_2，根据 Cl 原子守恒可知，溶液中 $c(NaCl)=\dfrac{0.01\ mol\times2}{0.2\ L}=0.1\ mol\cdot L^{-1}$；阴极上发生的反应依次为 $Cu^{2+}+2e^-=\!=\!=Cu$、$2H^++2e^-=\!=\!=H_2\uparrow$，由曲线Ⅱ可知 Cu^{2+} 放电完全时，阳极上产生 224 mL Cl_2 和 112 mL O_2，则电路中转移电子的物质的量为 $0.01\ mol\times2+0.005\ mol\times4=0.04\ mol$，据得失电子守恒可知 $n(Cu^{2+})=0.04\ mol\times\dfrac{1}{2}=0.02\ mol$，故混合液中 $c(CuSO_4)=\dfrac{0.02\ mol}{0.2\ L}=0.1\ mol\cdot L^{-1}$。②$0\sim t_1$ 时间内相当于电解 $CuCl_2$，电解方程式为 $CuCl_2\xlongequal{电解}Cu+Cl_2\uparrow$，$t_1\sim t_2$ 时间内相当于电解 $CuSO_4$，而电解 $CuSO_4$ 溶液的离子反应为 $2Cu^{2+}+2H_2O\xlongequal{电解}2Cu+O_2\uparrow+4H^+$，则生成 H^+ 的物质的量为 $0.005\ mol\times4=0.02\ mol$，则有 $c(H^+)=\dfrac{0.02\ mol}{0.2\ L}=0.1\ mol\cdot L^{-1}$，故溶液的 pH=1。(2) 电解 $CuSO_4$ 溶液时，Cu^{2+} 在阴极放电，水电离的 OH^- 在阳极放电，电解的总离子方程式为 $2Cu^{2+}+2H_2O\xlongequal{电解}2Cu+O_2\uparrow+4H^+$。C 极为阴极，电极反应为 $Cu^{2+}+2e^-=\!=\!=Cu$，析出 0.64 g Cu（即 0.01 mol）时，生成 H_2SO_4 的物质的量也为 0.01 mol。电解 $CuSO_4$ 溶液时，阴极析出 Cu，阳极上产生 O_2，故可向电解质溶液中加入 CuO、$CuCO_3$ 等使电解质溶液完全复原。

答案：(1)①0.1　0.1　②1　(2) $2Cu^{2+}+2H_2O\xlongequal{电解}2Cu+O_2\uparrow+4H^+$　0.01　BC

第2课时　电解原理的应用

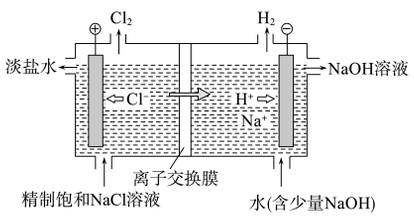
学习任务目标

1.能理解电解饱和食盐水、电镀、电解精炼铜、电冶金的原理，会书写电极反应及化学方程式。
2.能运用得失电子守恒、关系式、总方程式进行相关计算。
3.认识化学能与电能相互转化的实际意义及其重要应用。

○ 问题式预习 ○

一、电解饱和食盐水

1.装置及现象

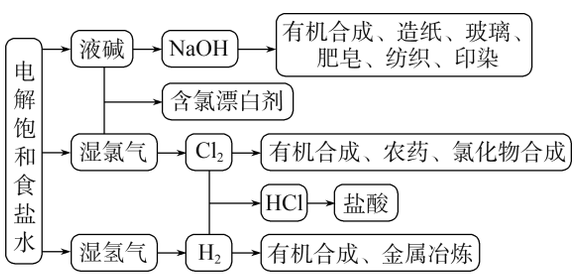


电极	现象	电极反应
阴极	放出无色气体	$2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$
阳极	放出黄绿色气体	$2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$

2.电解总反应

化学方程式：$2NaCl+2H_2O\xlongequal{电解}2NaOH+Cl_2\uparrow+H_2\uparrow$，离子方程式：$2Cl^-+2H_2O\xlongequal{电解}2OH^-+Cl_2\uparrow+H_2\uparrow$。

3.氯碱工业产品及其应用



◇判一判

判断正误(正确的打“√”，错误的打“×”)。

(1)电解饱和食盐水时，阴极发生氧化反应：$2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$。(×)

(2)向氯碱工业的电解槽中滴入酚酞溶液，变红的区域为阳极区。(×)

(3)电解饱和食盐水时，阳极和阴极都可以选择金属材料(如铁)。(×)

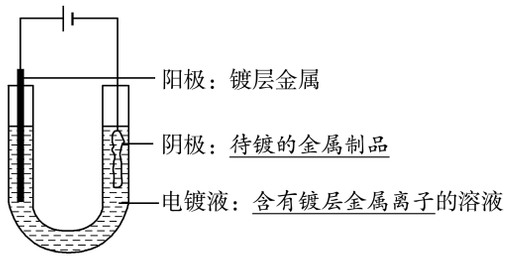
(4)电解饱和NaCl溶液可以制取金属钠。(×)

二、电镀

1.定义：电镀是一种利用电解原理在某些金属表面镀上一薄层其他金属或合金的加工工艺。

2.目的：增强金属的抗腐蚀能力，增加表面硬度和美观。

3.电镀装置



4.实例(在铁件上镀铜)

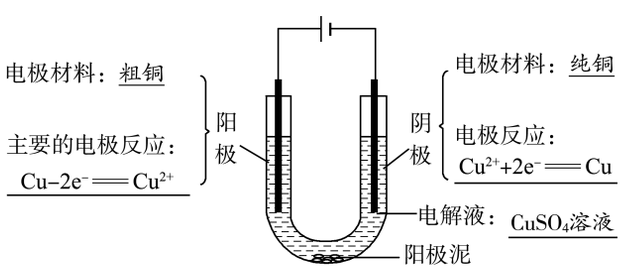
(1)阴极材料：Fe，电极反应：$Cu^{2+}+2e^-=\!=\!=Cu$；

(2)阳极材料：Cu，电极反应：$Cu-2e^-=\!=\!=Cu^{2+}$；

(3)电解质溶液：$CuSO_4$ 溶液。

【特别提醒】电镀过程中的“一多，一少，一不变”：“一多”指阴极上有镀层金属沉积；“一少”指阳极上有镀层金属溶解；“一不变”指电镀液(电解质溶液)的浓度不变。

三、电解精炼铜



【特别提醒】电解精炼过程中的“两不等”：电解质溶液浓度在电解前后不相等；阴极增加的质量和阳极减少的质量不相等。

四、电冶金

1.金属冶炼的本质：使矿石中的金属离子获得电子，从它们的化合物中还原出来生成金属单质，如 $M^{n+}+ne^-=\!=\!=M$。

2.电冶金：电解是最强有力的氧化还原手段，适用于一些活泼金属单质的制取，如冶炼钠、钙、镁、铝等活泼金属。

3.电解熔融的氯化钠

阳极反应：$2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$；

阴极反应：$2Na^++2e^-=\!=\!=2Na$；

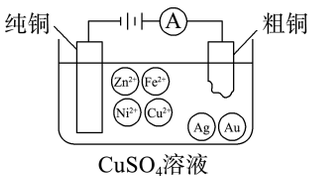
总反应：$2NaCl(熔融)\xlongequal{电解}2Na+Cl_2\uparrow$。

○ 任务型课堂 ○

任务 掌握电化学的相关计算

探究活动

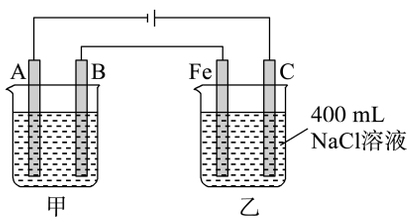
活动 1　某化学兴趣小组用如图所示装置进行电解精炼铜。根据图示，思考粗铜中所含的杂质是如何除去的？



粗铜(Zn、Fe、Ni、Ag、Au…)的电解精炼

提示：比铜活泼的金属杂质(如 Zn、Fe、Ni)，会失电子形成金属阳离子进入溶液中，不如铜活泼的金属杂质(如 Ag、Au)，不能失电子，以单质形式沉积于电解槽底部，形成阳极泥。

活动 2　如图所示为相互串联的甲、乙两个电解池，甲池为电解精炼铜的装置，若甲池阴极增重 12.8 g，则乙池阳极放出气体在标准状况下的体积为多少？(不考虑气体溶解情况)



提示：4.48 L。甲池阴极反应为 $Cu^{2+}+2e^-=\!=\!=Cu$，生成 $n(Cu)=\dfrac{12.8\ g}{64\ g\cdot mol^{-1}}=0.2\ mol$，转移电子的物质的量 $n(e^-)=0.4\ mol$；乙池阳极反应为 $2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$，由得失电子守恒知生成 Cl_2 为 $n(Cl_2)=0.2\ mol$，故 $V(Cl_2)=4.48\ L$。

【任务总结】

(1)电化学计算的依据

①阳极(或负极)失去的电子数＝阴极(或正极)得到的电子数。

②串联电路中通过各原电池、电解池的电子总数相等。

③电源输出的电子总数和电解池中转移的电子总数相等。

(2)电化学计算的方法

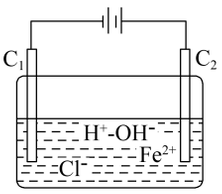
①根据得失电子守恒计算：用于串联电路、阴阳两极产物、正负两极产物、相同电量等类型的计算，其依据是电路上转移的电子数相等。用于混合溶液中电解的分阶段计算。

②根据总反应计算：先写出电极反应，再写出总反应，最后根据总反应列比例式计算。

③根据关系式计算：根据得失电子守恒的关系建立已知量与未知量之间的桥梁，建立计算所需的关系式。计算时常用的定量关系为 $4e^-\sim4H^+\sim4OH^-\sim2H_2\sim O_2\sim2Cu\sim4Ag$。

评价活动

1.如图所示，在一定电压下用惰性电极电解由等物质的量浓度的 $FeCl_2$、HCl 组成的混合溶液。已知在此电压下，阴、阳离子根据放电顺序，都可能在阳极放电，下列分析正确的是　(　　)



A.C_1 电极上的电极反应为 $2H_2O+2e^-=\!=\!=2OH^-+H_2\uparrow$

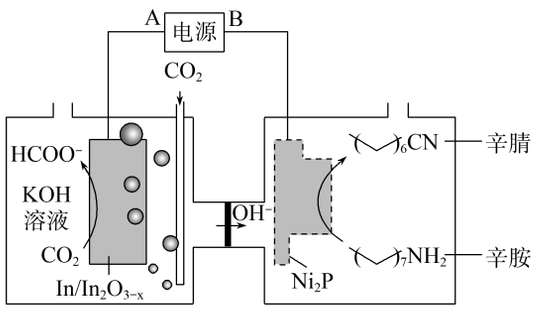
B.C_1 电极处溶液首先变棕黄色

C.C_2 电极上可依次发生的电极反应为 $Fe^{2+}-e^-=\!=\!=Fe^{3+}$、$2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$

D.当 C_1 电极上有 2 g 物质生成时，就会有2 mol 电子通过溶液发生转移

C　**解析**：C_1 电极与电源的负极相连，作阴极，溶液中的 H^+ 在阴极放电，电极反应为 $2H^++2e^-=\!=\!=H_2\uparrow$，A 错误；$C_1$ 电极上 H^+ 放电生成 H_2，C_2 电极与电源的正极相连，作阳极，Fe^{2+} 的还原性强于 Cl^-，则依次发生的电极反应为 $Fe^{2+}-e^-=\!=\!=Fe^{3+}$、$2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$，故 C_2 电极处溶液首先变棕黄色，B 错误，C 正确；电子只能通过导线传递，不能通过溶液传递，D 错误。

2.一种电化学法合成甲酸盐和辛腈[$CH_3(CH_2)_6CN$]的工作原理如图所示。下列说法错误的是　(　　)



A.电解一段时间后，阴极区溶液 pH 减小

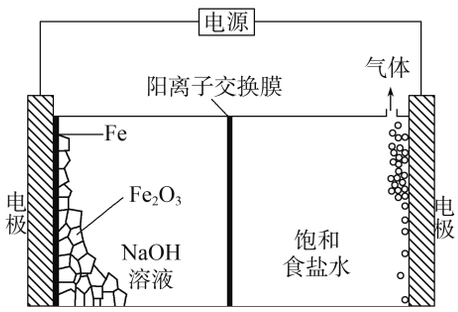
B.电极电势：In/In_2O_{3-x} 高于 Ni_2P

C. Ni_2P 电极的电极反应：$CH_3(CH_2)_7NH_2+4OH^--4e^-=\!=\!=CH_3(CH_2)_6CN+4H_2O$

D.标准状况下，33.6 L CO_2 参与反应时，Ni_2P 电极有 0.75 mol 辛腈生成

B　**解析**：由图中 In/In_2O_{3-x} 电极上 $CO_2\rightarrow HCOO^-$ 可知，CO_2 发生得电子的还原反应，则左侧电极为阴极，右侧电极为阳极，则电源电极 A 为负极，B 为正极。由图中 In/In_2O_{3-x} 电极上 $CO_2\rightarrow HCOO^-$ 可知，CO_2 发生得电子的还原反应，阴极反应为 $CO_2+H_2O+2e^-=\!=\!=HCOO^-+OH^-$，电路中转移 2 mol 电子，有 2 mol OH^- 移向阳极，则阴极区溶液的碱性减弱，pH 减小，A 正确；In/In_2O_{3-x} 电极为阴极，Ni_2P 电极为阳极，A 为电源负极，B 为正极，Ni_2P 电极电势高于 In/In_2O_{3-x}，B 错误；Ni_2P 电极为阳极，阳极反应为 $CH_3(CH_2)_7NH_2+4OH^--4e^-=\!=\!=CH_3(CH_2)_6CN+4H_2O$，C 正确；阴极反应为 $CO_2+H_2O+2e^-=\!=\!=HCOO^-+OH^-$，阳极反应为 $CH_3(CH_2)_7NH_2+4OH^--4e^-=\!=\!=CH_3(CH_2)_6CN+4H_2O$，根据电子守恒有 $n[CH_3(CH_2)_6CN]=\frac{1}{2}n(CO_2)=\frac{1}{2}\times\frac{33.6\ L}{22.4\ L\cdot mol^{-1}}=0.75\ mol$，D 正确。

3.一种基于氯碱工艺的新型电解池如图所示，可用于湿法冶铁的研究。电解过程中（忽略水的电离），下列说法不正确的是　（　）



A.右侧电极为阳极，连接电源的正极

B.Na^+ 穿过离子交换膜从右往左移动

C.阴极电极反应：$Fe_2O_3+3H_2O+6e^-=\!=\!=2Fe+6OH^-$

D.理论上每消耗 0.5 mol Fe_2O_3，阳极室溶液减少 106.5 g

D　**解析**：装置图中左侧电极为阴极，发生还原反应，Fe_2O_3 在碱性条件下转化为 Fe，电极反应：$Fe_2O_3+3H_2O+6e^-=\!=\!=2Fe+6OH^-$；右侧电极为电解池的阳极，电解质溶液为饱和食盐水，氯离子放电生成 Cl_2，电极反应为 $2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$；中间为阳离子交换膜，$Na^+$ 由阳极移向阴极，理论上每消耗 0.5 mol Fe_2O_3 转移 3 mol 电子，生成 1.5 mol氯气，根据电荷守恒有 3 mol Na^+ 从阳极室移入阴极室，阳极室溶液减少的质量为 $1.5\ mol\times71\ g\cdot mol^{-1}+3\ mol\times23\ g\cdot mol^{-1}=175.5\ g$。

课后素养评价（二十五）　电解原理的应用

建议用时：30分钟

基础巩固

1.在铁制品上镀上一层锌层，以下电镀方案中合理的是　（　）

A.锌为阳极，铁制品为阴极，溶液中含 Fe^{2+}

B.锌为阴极，铁制品为阳极，溶液中含 Zn^{2+}

C.锌为阴极，铁制品为阳极，溶液中含 Fe^{3+}

D.锌为阳极，铁制品为阴极，溶液中含 Zn^{2+}

D　**解析**：要在铁制品上镀锌，应该用锌作阳极，铁制品作阴极，含有 Zn^{2+} 的溶液作电镀液，所以 D 项正确。

2.下列说法正确的是　（　）

A.石墨烯属于烯烃

B.硅太阳能电池和锂离子电池的工作原理相同

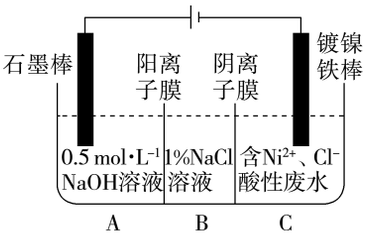
C.电解精炼铜时，阳极溶解的铜与阴极析出的铜质量相等

D.电解饱和食盐水，两极共生成 22.4 L（标准状况下）气体时，转移的电子数为 N_A（N_A 表示阿伏加德罗常数的值）

D　**解析**：石墨烯不含 H 元素，是一种碳单质，不属于烯烃，故 A 错误；硅太阳能电池将太阳能转化为电能，锂离子电池中存在电能与化学能之间的转化，二者原理不同，故 B 错误；电解精炼铜时，阳极锌、铁、镍和铜失去电子，阴极只有铜离子获得电子生成铜单质，依据得失电子守恒，阳极溶解的铜与阴极析出的铜质量不相等，故 C 错误；电解饱和食

盐水，阴极生成氢气，阳极生成氯气，依据得失电子守恒，阴阳两极产生气体体积比为1∶1，当两极共生成22.4 L(标准状况下)气体时，则生成氢气和氯气各为0.5 mol，生成0.5 mol氯气失去的电子数是0.5 mol×2×1×N_A mol^{-1}=N_A，那么转移的电子数为N_A，故D正确。

3. 工业上用电解法处理含镍酸性废水并得到单质Ni的原理如图所示。已知：①Ni^{2+}在弱酸性溶液中发生水解；②氧化性：Ni^{2+}(高浓度)＞H^+＞Ni^{2+}(低浓度)。下列说法不正确的是　(　　)



A.石墨棒上发生的电极反应：$4OH^- - 4e^- \xlongequal{} O_2\uparrow + 2H_2O$

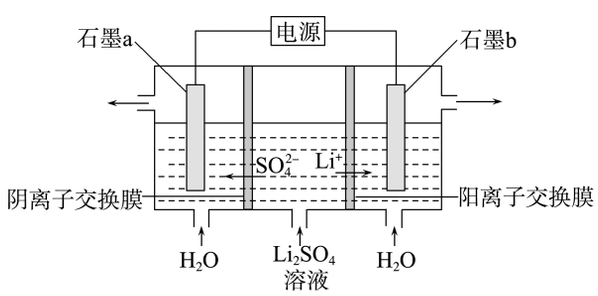
B.为了提高Ni的产率，电解过程中需要控制废水的pH

C.电解过程中，B室中NaCl溶液的物质的量浓度将不断减小

D.若将图中阳离子膜去掉，将A、B两室合并，则电解反应总方程式发生改变

C　**解析**：石墨棒为电解池的阳极，发生反应：$4OH^- - 4e^- \xlongequal{} O_2\uparrow + 2H_2O$，A正确；因$Ni^{2+}$在弱酸性溶液中发生水解，氧化性：$Ni^{2+}$(高浓度)＞$H^+$＞$Ni^{2+}$(低浓度)，为提高Ni的产率，电解过程中需控制废水的pH，B正确；电解时，A室中Na^+透过阳离子膜进入B室中，C室中Cl^-透过阴离子膜进入B室中，故B室中NaCl溶液的物质的量浓度增大，C错误；若将图中阳离子膜去掉，A、B两室合并，C室中Cl^-将透过阴离子膜向阳极(石墨棒)移动，阳极电极反应为$2Cl^- - 2e^- \xlongequal{} Cl_2\uparrow$，故电解反应总方程式发生改变，D正确。

4. 氢氧化锂是制取锂和锂的化合物的原料，用电解法制备氢氧化锂的工作原理如下图所示：



下列叙述不正确的是　(　　)

A.b极附近溶液的pH增大

B.a极发生的反应为$2H_2O - 4e^- \xlongequal{} O_2\uparrow + 4H^+$

C.该方法制备LiOH的同时还可得到硫酸和氢气等产品

D.当电路中通过1 mol电子时，可得到2 mol LiOH

D　**解析**：由图可知，Li^+向b极移动，则b极为阴极，电极反应为$2H_2O + 2Li^+ + 2e^- \xlongequal{} 2LiOH + H_2\uparrow$，由于b极生成$OH^-$，故b极附近溶液的pH增大，A正确；a极为阳极，电极反应为$2H_2O - 4e^- \xlongequal{} O_2\uparrow + 4H^+$，B正确；$SO_4^{2-}$向a极移动，与a极产生的$H^+$形成$H_2SO_4$，在b极上产生$H_2$，C正确；根据阴极反应可知，电路中通过1 mol电子时，可得到1 mol LiOH，D错误。

5. 500 mL KNO_3和$Cu(NO_3)_2$的混合溶液中$c(NO_3^-)$=6 mol·L^{-1}，用石墨作电极电解此溶液，当通电一段时间后，两极均收集到22.4 L气体(标准状况)。假定电解后溶液体积仍为500 mL，下列说法正确的是　(　　)

A.混合溶液中$c(K^+)$为2 mol·L^{-1}

B.电解过程中共转移6 mol电子

C.电解得到的Cu为0.5 mol

D.电解后溶液中$c(H^+)$为2 mol·L^{-1}

A　**解析**：溶液中的阳离子有K^+、Cu^{2+}、H^+，阴离子有NO_3^-、OH^-。根据放电顺序可知，阳极的电极反应为$4OH^- - 4e^- \xlongequal{} 2H_2O + O_2\uparrow$；阴极先后发生反应$Cu^{2+} + 2e^- \xlongequal{} Cu$、$2H^+ + 2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow$。根据题给信息(两极均收集到22.4 L气体)可知，反应$4OH^- - 4e^- \xlongequal{} 2H_2O + O_2\uparrow$产生标准状况下22.4 L O_2，共转移4 mol e^-；根据电子守恒可知，阴极2 mol H^+放电产生标准状况下22.4 L H_2，转移2 mol e^-，还有2 mol e^-来自1 mol Cu^{2+}放电，产生1 mol Cu，B、C错误。根据电荷守恒计算，溶液中$c(K^+)=c(NO_3^-)-2c(Cu^{2+})$=6 mol·L^{-1} $-2\times\frac{1\text{ mol}}{0.5\text{ L}}$=2 mol·L^{-1}，A正确。根据电荷守恒，电解后溶液中$c(H^+)=2c(Cu^{2+})=2\times\frac{1\text{ mol}}{0.5\text{ L}}$=4 mol·L^{-1}，D错误。

6. 用质量均为100 g的Cu作电极，电解足量$AgNO_3$溶液。电解一段时间后，两电极的质量相差28 g，此时两电极的质量分别为　(　　)

A.阳极 100 g，阴极 128 g

B.阳极 93.6 g，阴极 121.6 g

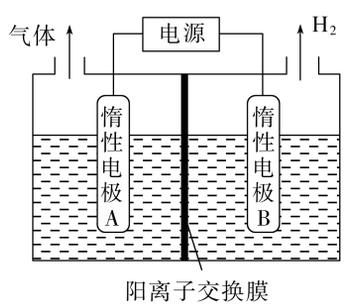
C.阳极 91.0 g，阴极 119.0 g

D.阳极 86.0 g，阴极 114.0 g

B　**解析**：用铜作电极电解硝酸银溶液时，阳极上铜失电子发生氧化反应，电极反应为 $Cu-2e^-=\!=\!=Cu^{2+}$，阴极上银离子得电子生成银，电极反应为 $Ag^++e^-=\!=\!=Ag$，总反应为 $Cu+2Ag^+\overset{电解}{=\!=\!=}2Ag+Cu^{2+}$。设阴极析出银的质量为 x，根据得失电子守恒可知，阳极溶解铜的质量 $=\dfrac{\dfrac{x}{108\ g\cdot mol^{-1}}}{2}\times 64\ g\cdot mol^{-1}=\dfrac{8x}{27}$，两个电极的质量之差为溶解铜的质量和析出银的质量之和，所以 $x+\dfrac{8x}{27}=28\ g$，$x=21.6\ g$，即析出银的质量为 21.6 g，溶解铜的质量 $=\dfrac{8}{27}\times 21.6\ g=6.4\ g$，所以阳极的质量为 $100\ g-6.4\ g=93.6\ g$，阴极的质量为 $100\ g+21.6\ g=121.6\ g$，B 项正确。

拓展提高

7.电解 LiCl 溶液可制备 LiOH，装置如图所示。下列说法正确的是（　　）



A.电极 B 连接电源的正极

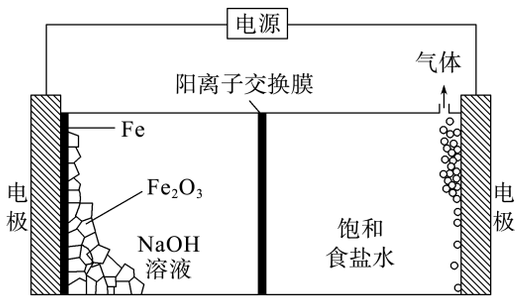
B.A 极区电解液为 LiCl 溶液

C.阳极反应为 $2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$

D.每生成 1 mol H_2，有 1 mol Li^+ 通过离子交换膜

B　**解析**：由图可知，电极 B 上产生 H_2，则发生的反应为 $2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$，电极 B 为阴极，与电源的负极相连，A 错误；A 极区电解液为 LiCl 溶液，Li^+ 透过阳离子交换膜进入 B 极区生成 LiOH，B 正确；电极 A 为阳极，电极反应为 $2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$，C 错误；电解生成 1 mol H_2 的同时生成 2 mol OH^-，为保持 B 极区溶液呈电中性，应有 2 mol Li^+ 通过离子交换膜进入 B 极区，D 错误。

8.一种基于氯碱工艺的新型电解池（如图），可用于湿法冶铁的研究。电解过程中，下列说法不正确的是（　　）



A.阳极反应：$2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$

B.阴极区溶液中 OH^- 浓度逐渐升高

C.理论上每消耗 1 mol Fe_2O_3，阳极室溶液减少 213 g

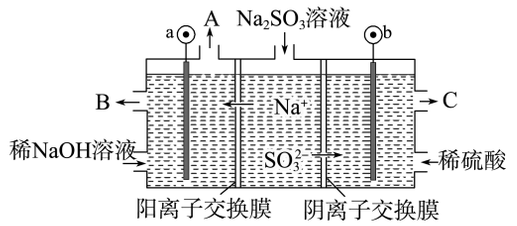
D.理论上每消耗 1 mol Fe_2O_3，阴极室物质最多增加 138 g

C　**解析**：右侧溶液为饱和食盐水，右侧电极产生气体，则右侧电极为阳极，Cl^- 放电产生氯气，电极反应为 $2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$；左侧电极为阴极，发生还原反应，$Fe_2O_3$ 在碱性条件下转化为 Fe，电极反应为 $Fe_2O_3+3H_2O+6e^-=\!=\!=2Fe+6OH^-$；中间为阳离子交换膜，$Na^+$ 由阳极向阴极移动。阳极反应为 $2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$，A 正确；阴极反应为 $Fe_2O_3+3H_2O+6e^-=\!=\!=2Fe+6OH^-$，消耗水产生 OH^-，阴极区溶液中 OH^- 浓度逐渐升高，B 正确；理论上每消耗 1 mol Fe_2O_3，转移 6 mol 电子，产生 3 mol Cl_2，同时有 6 mol Na^+ 由阳极转移至阴极，则阳极室溶液减少 $3\times 71\ g+6\times 23\ g=351\ g$，C 错误；理论上每消耗 1 mol Fe_2O_3，转移 6 mol 电子，有 6 mol Na^+ 由阳极转移至阴极，阴极室物质最多增加 $6\times 23\ g=138\ g$，D 正确。

创新应用

9.按照要求回答下列问题。

(1)用 NaOH 溶液吸收烟气中的 SO_2，将所得的 Na_2SO_3 溶液进行电解，可循环再生 NaOH，同时得到 H_2SO_4，其原理如下图所示（电极材料为石墨）。



①图中 b 极要连接电源的_____（填“正”或“负”）极。

②SO_3^{2-} 放电的电极反应为_____。

(2)用 0 价铁(Fe)去除酸性水体中的硝酸盐(NO_3^-)已成为环境修复研究的热点之一。Fe 还原水体中的 NO_3^- 的反应原理如图 1 所示。

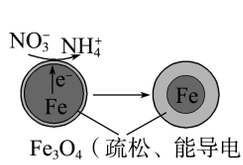


图1

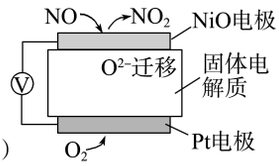


图2

①作负极的物质是_____。

②正极的电极反应是_____。

(3)通过 NO_x 传感器可监测 NO_x 的含量，其工作原理示意图如图 2 所示。

①Pt 电极上发生的是_____（填“氧化”或“还原”）反应。

②写出 NiO 电极的电极反应：_____。

解析：(1)分析电解池中离子的移动方向，a 极为阴极，连接电源负极，b 极为阳极，连接电源的正极，且 b 极发生氧化反应，生成的硫酸从 C 口流出。①据分析可知，图中 b 极要连接电源的正极；②SO_3^{2-} 放电后有 SO_4^{2-} 生成，故在阳极上发生氧化反应，电极反应为 $SO_3^{2-}+H_2O-2e^-=\!=\!=SO_4^{2-}+2H^+$。(2)①Fe 还原水体中的 NO_3^-，则 Fe 为还原剂，失去电子，作负极；②由图知，NO_3^- 在正极得电子发生还原反应产生 NH_4^+，正极的电极反应是 $NO_3^-+10H^++8e^-=\!=\!=NH_4^++3H_2O$。(3)①由图知，铂电极上氧气得电子生成氧离子而被还原，即发生还原反应。②NiO 电极上 NO 失电子和氧离子反应生成二氧化氮，所以电极反应为 $NO+O^{2-}-2e^-=\!=\!=NO_2$。

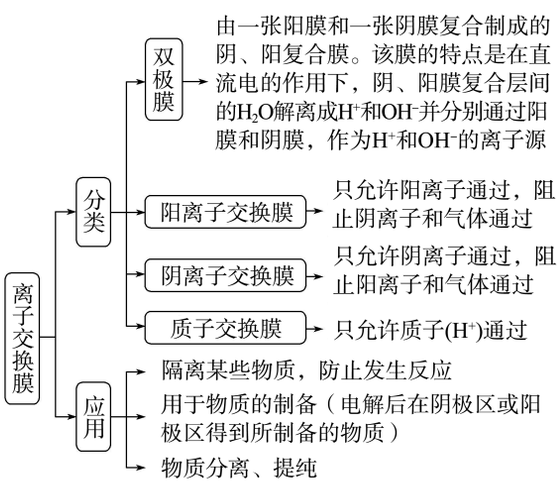
答案：(1)①正　②$SO_3^{2-}+H_2O-2e^-=\!=\!=SO_4^{2-}+2H^+$

(2)①铁(Fe)　②$NO_3^-+10H^++8e^-=\!=\!=NH_4^++3H_2O$　(3)①还原　②$NO+O^{2-}-2e^-=\!=\!=NO_2$

培优突破 4　离子交换膜在电化学中的应用

1.离子交换膜

(1)分类和应用



(2)实例

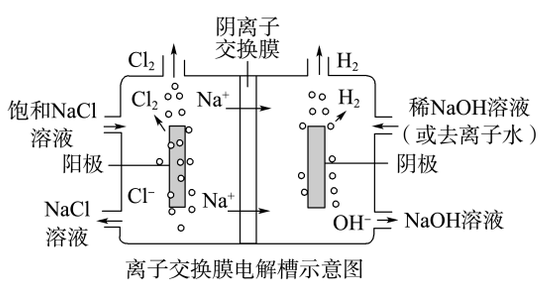
用下图装置电解饱和食盐水，其中阳离子交换膜的作用：

①平衡电荷，形成闭合回路；

②防止 Cl_2 和 H_2 混合而引起爆炸；

③避免 Cl_2 与 NaOH 反应生成 NaClO，影响 NaOH 的产量；

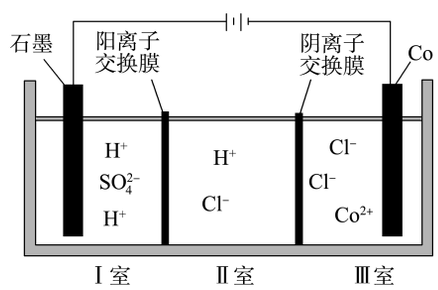
④避免 Cl^- 进入阴极区导致制得的 NaOH 不纯。



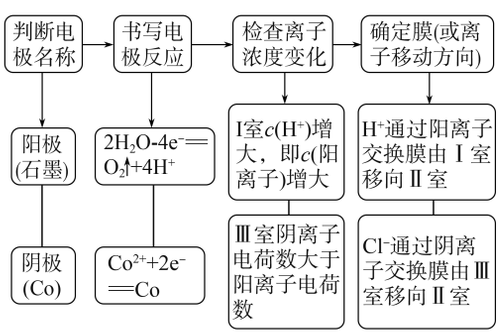
离子交换膜电解槽示意图

2.多室电化学装置

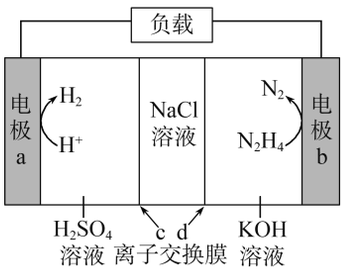
在水溶液中电解制备金属钴的装置示意图如下：



分析如下：



【典例】我国科学家设计可同时实现 H_2 制备和海水淡化的新型电池，装置示意图如图所示。



下列说法不正确的是 （　　）

A.电极 a 是正极

B.电极 b 的反应：$N_2H_4-4e^-+4OH^-\xlongequal{}N_2\uparrow+4H_2O$

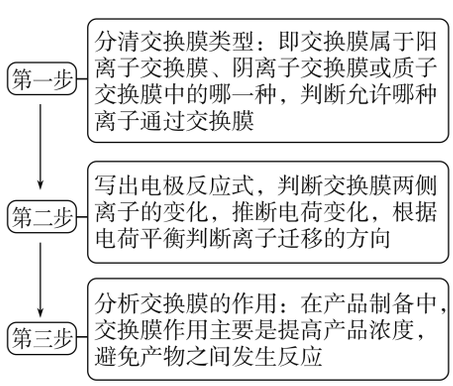
C.每生成 0.1 mol N_2，有 11.7 g NaCl 发生迁移

D.离子交换膜 c、d 分别是阳离子交换膜和阴离子交换膜

C　**解析：**该装置为原电池，电极 a 上氢离子得电子生成氢气，H^+ 被还原，则 a 为正极，电极反应为 $2H^++2e^-\xlongequal{}H_2\uparrow$，电极 b 上 N_2H_4 在碱性条件下失去电子生成 N_2，N_2H_4 被氧化，则 b 为负极，电极反应为 $N_2H_4+4OH^--4e^-\xlongequal{}N_2\uparrow+4H_2O$，根据原电池中，阳离子移向正极，阴离子移向负极，则钠离子经 c 移向左侧(a)，氯离子经 d 移向右侧(b)，c、d 分别是阳离子交换膜和阴离子交换膜。根据 $N_2H_4+4OH^--4e^-\xlongequal{}N_2\uparrow+4H_2O$，每生成 0.1 mol N_2，转移 0.4 mol电子，根据电荷守恒，有 0.4 mol NaCl 发生迁移，质量为 23.4 g，C 错误。

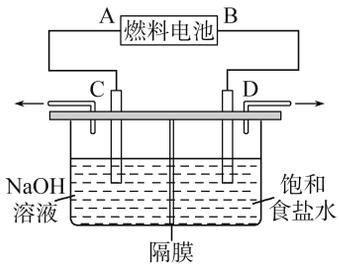
【思维建模】

含离子交换膜电化学装置题的解题步骤



【对点演练】

1.某学习小组设计如图所示实验装置，利用 CO-O_2 熔融碳酸盐燃料电池电解饱和食盐水制备氯气和氢氧化钠，C、D 均为惰性电极。下列说法错误的是 （　　）



A.每产生 1 mol Cl_2，燃料电池正极就消耗 11.2 L O_2（标准状况下）

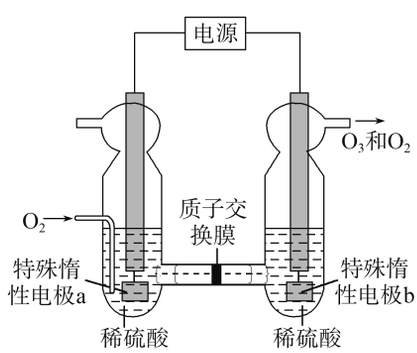
B.熔融碳酸盐燃料电池开始工作时，正极必须补充一定量的 CO_2

C.电解饱和食盐水时，隔膜为阴离子交换膜

D.燃料电池负极的电极反应为 $CO-2e^-+CO_3^{2-}\xlongequal{}2CO_2$

C　**解析：**CO-O_2 熔融碳酸盐燃料电池中，O_2 在正极得到电子，电极反应为 $O_2+4e^-+2CO_2\xlongequal{}2CO_3^{2-}$，需消耗 CO_2，因此开始工作时，正极需要补充一定量的 CO_2，B 正确；CO 在负极失电子，电极反应为 $CO-2e^-+CO_3^{2-}\xlongequal{}2CO_2$，D 正确；电解池中，阳极电极反应为 $2Cl^--2e^-\xlongequal{}Cl_2\uparrow$，阴极电极反应为 $2H_2O+2e^-\xlongequal{}H_2\uparrow+2OH^-$，结合电解质溶液，可知左侧为阴极，$Na^+$ 向左侧移动，生成 NaOH，则隔膜为阳离子交换膜，C 错误；每产生 1 mol Cl_2，转移 2 mol 电子，根据得失电子守恒，燃料电池正极就消耗 0.5 mol O_2，标准状况下的体积为 11.2 L，A 正确。

2.O_3 是一种常见的绿色氧化剂，可由臭氧发生器（原理如图）电解稀硫酸制得。下列说法正确的是 （　　）



A.电极 a 为阳极

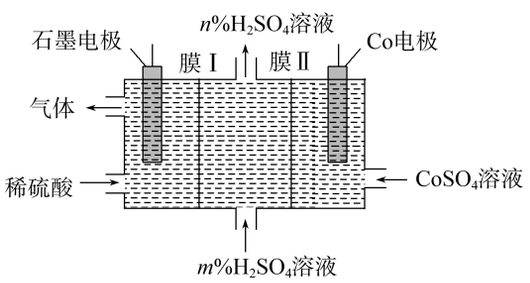
B.电极 a 上的反应为 $O_2+4H^++4e^-\xlongequal{}2H_2O$

C.电解一段时间后电极 b 周围溶液的 pH 增大

D.标准状况下，当有 5.6 L O_2 反应时，收集到 O_2 和 O_3 混合气体 4.48 L，O_2 的体积分数为 80%

B　**解析**：该装置为电解池，电极 a 上，O_2 得到电子生成 H_2O，则电极 a 为阴极，电极反应为 $O_2+4H^++4e^-=\!=\!=2H_2O$；电极 b 为阳极，电极反应为 $2H_2O-4e^-=\!=\!=4H^++O_2\uparrow$、$3H_2O-6e^-=\!=\!=6H^++O_3\uparrow$，A 错误，B 正确；电极 b 生成 H^+、O_2 和 O_3，一段时间后电极 b 周围溶液中 $c(H^+)$ 增大，pH 下降，C 错误；反应的 O_2 的物质的量为 $\frac{5.6\ L}{22.4\ L\cdot mol^{-1}}=0.25\ mol$，混合气体物质的量为 0.2 mol，令 O_2 的物质的量为 a mol，根据得失电子守恒，0.25 mol×4=a mol×4+(0.2−a) mol×6，解得 $a=0.1$，即 O_2 的体积分数为 $\frac{0.1\ mol}{0.2\ mol}\times100\%=50\%$，D 错误。

3. 工业上利用电解含 Co(Ⅱ) 的水溶液制备金属 Co 和 H_2SO_4 的装置如图。下列说法正确的是（　　）



A.Co 电极应连接电源的正极

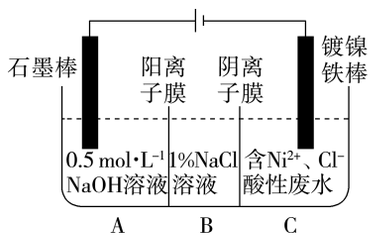
B.电解时石墨电极的电极反应为 $2H_2O-4e^-=\!=\!=4H^++O_2\uparrow$

C.膜Ⅰ和膜Ⅱ分别为阴离子交换膜和阳离子交换膜

D.H_2SO_4 溶液浓度的大小：$m\%>n\%$

B　**解析**：工业上利用电解含 Co(Ⅱ) 的水溶液制备金属 Co 和 H_2SO_4，根据电解装置图可知，Co^{2+} 得电子生成 Co，则 Co 电极为阴极，石墨电极为阳极。根据分析，图中 Co 电极为阴极，应连接电源的负极，A 错误；电解时石墨电极为阳极，H_2O 失电子生成 O_2 和 H^+，依据得失电子守恒、电荷守恒和元素守恒，可得电极反应为 $2H_2O-4e^-=\!=\!=4H^++O_2\uparrow$，B 正确；阳极生成的 H^+ 透过膜Ⅰ进入 H_2SO_4 中，在阴极 Co^{2+} 得电子生成 Co，则 SO_4^{2-} 透过膜Ⅱ进入 H_2SO_4 中，因此膜Ⅰ为阳离子交换膜，膜Ⅱ为阴离子交换膜，C 错误；阳极生成的 H^+ 透过膜Ⅰ进入 H_2SO_4 中，阴极区 SO_4^{2-} 透过膜Ⅱ进入 H_2SO_4 中，则 H_2SO_4 溶液浓度增大，因此 H_2SO_4 溶液浓度的大小：$m\%<n\%$，D 错误。

4. 工业上用电解法处理含镍酸性废水并得到单质 Ni 的原理如图所示。下列说法不正确的是（　　）



已知：①Ni^{2+} 在弱酸性溶液中发生水解；②氧化性：Ni^{2+}（高浓度）$>H^+>Ni^{2+}$（低浓度）。

A.石墨棒上发生的电极反应：$4OH^--4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$

B.为了提高 Ni 的产率，电解过程中需要控制废水的 pH

C.电解过程中，B 室中 NaCl 的物质的量浓度将不断减小

D.若去掉图中阳离子膜，将 A、B 两室合并，则电解反应总化学方程式发生改变

C　**解析**：石墨棒为电解池的阳极，发生反应：$4OH^--4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$，A 正确；因 Ni^{2+} 在弱酸性溶液中发生水解，氧化性：Ni^{2+}（高浓度）$>H^+>Ni^{2+}$（低浓度），为提高 Ni 的产率，电解过程中需控制废水的 pH，B 正确；电解时，A 室中 Na^+ 透过阳离子膜进入 B 室中，C 室中 Cl^- 透过阴离子膜进入 B 室中，故 B 室中 NaCl 的物质的量浓度增大，C 错误；若将图中阳离子膜去掉，A、B 两室合并，C 室中 Cl^- 将透过阴离子膜向阳极（石墨棒）移动，阳极电极反应变为 $2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$，故电解反应总化学方程式发生改变，D 正确。

第三节　金属的腐蚀与防护

学习任务目标

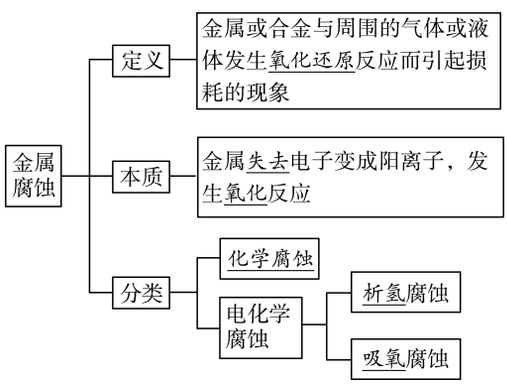
1.通过实验科学探究金属腐蚀的本质及原因，认识金属腐蚀的主要类型，能正确书写析氢腐蚀和吸氧腐蚀的电极反应。

2.认识金属腐蚀产生的危害和影响，树立防止金属腐蚀的意识，熟知金属腐蚀常用的防护方法。

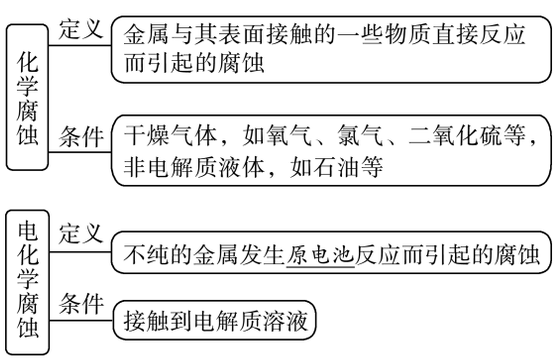
○ 问题式预习 ○

一、金属的腐蚀

1.金属腐蚀



2.化学腐蚀和电化学腐蚀

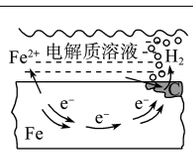
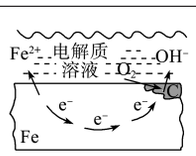


3.钢铁的电化学腐蚀

(1)实质

铁：负极
水膜：电解质溶液　} 在钢铁表面形成无数微小原电池
碳：正极

(2)析氢腐蚀和吸氧腐蚀

项目	类别	
	析氢腐蚀	吸氧腐蚀
图形描述		
条件	水膜酸性较强	水膜酸性较弱或呈中性

续表

项目		类别	
		析氢腐蚀	吸氧腐蚀
电极反应	负极	$Fe-2e^-=Fe^{2+}$	
	正极	$2H^++2e^-=H_2\uparrow$	$2H_2O+O_2+4e^-=4OH^-$
总反应		$Fe+2H^+=Fe^{2+}+H_2\uparrow$	$2Fe+2H_2O+O_2=2Fe(OH)_2$
联系		通常两种腐蚀同时存在，但后者更普遍	

【特别提醒】(1)金属活动性顺序中，只有氢前面的金属才既发生析氢腐蚀又发生吸氧腐蚀；氢后面的金属只发生吸氧腐蚀，不发生析氢腐蚀。

(2)并不是所有的金属在空气中腐蚀都生成对应的氧化物。铁、铝、镁在空气中腐蚀生成对应的氧化物，而钠在空气中腐蚀最终变成碳酸钠，铜在潮湿的空气中腐蚀生成碱式碳酸铜。

二、金属的防护

1.改变金属材料的组成

在金属中添加其他金属或非金属可以制成性能优异的合金。如普通钢中加入镍、铬等制成不锈钢产品，钛合金不仅具有优异的抗腐蚀性，还具有良好的生物相容性。

2.在金属表面覆盖保护层

(1)在钢铁制品表面喷涂油漆、矿物性油脂或覆盖搪瓷、塑料等。

(2)用电镀等方法在钢铁表面镀上一层锌、锡、铬、镍等金属。

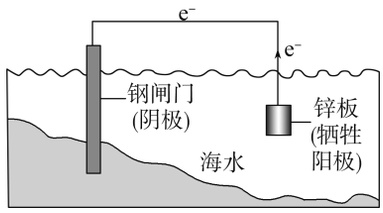
(3)用化学方法在钢铁部件表面进行发蓝处理(生成一层致密的四氧化三铁薄膜)。

(4)利用阳极氧化处理铝制品的表面，使之形成致密的氧化膜而钝化。

(5)采用离子注入、表面渗镀等方式在金属表面形成稳定的钝化膜。

3.电化学保护法

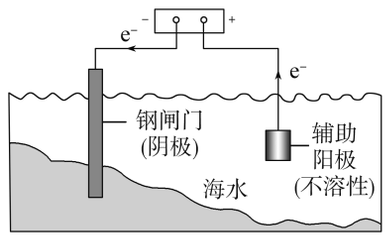
(1)牺牲阳极法(保护原理如图所示)



①应用原电池的工作原理;

②设计要求:被保护(填“被保护”“较活泼”或“不活泼”,下同)的金属作正极,较活泼的金属作负极。

(2)外加电流法(保护原理如图所示)



①原理:应用电解原理,通电后调整外加电压,强制电子流向被保护的钢铁设备,使钢铁表面腐蚀电流降至零或接近零。被保护的金属作阴极,用惰性电极作辅助阳极。

②应用:钢铁闸门、高压线铁架、地下管道连接直流电源的负极。

○ 任务型课堂 ○

任务 了解金属的腐蚀与防护

探究活动

港珠澳大桥在世界桥梁建筑历史上创造了无数奇迹,里程最长,施工难度最大,设计使用寿命最长,技术含量最高……在大桥应用的多项关键技术中,由中科院金属研究所提供的桥基钢管复合桩系列防腐解决方案,为保证大桥达到120年的超长寿命发挥了关键作用。

活动1　地下钢管生锈属于哪种类型的电化学腐蚀?

提示:属于吸氧腐蚀。

活动2　写出钢管生锈时两极的电极反应。

提示: Fe作负极,电极反应为 $2Fe-4e^-=\!=\!=2Fe^{2+}$;C作正极,电极反应为 $O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$。

活动3　为保护地下钢管不被腐蚀,可采取的电化学保护措施有哪些?

提示:将钢管与锌板相连,或将钢管与直流电源负极相连。

【任务总结】

金属腐蚀快慢的比较思路

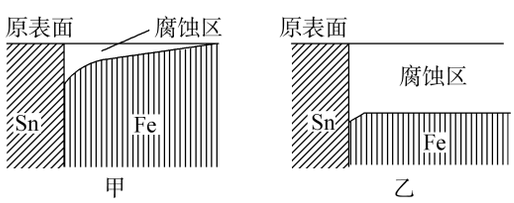
(1)根据图示装置判断腐蚀类型或电化学装置类型,判断是化学腐蚀还是电化学腐蚀,是原电池还是电解池等。

(2)判断各装置中的电极材料,并写出相应的电极反应。原电池的负极被腐蚀,正极被保护,电解池的阳极被腐蚀,阴极被保护。

(3)腐蚀速率大小关系:电解原理引起的腐蚀>原电池原理引起的腐蚀>化学腐蚀>应用原电池原理有保护措施的腐蚀>应用电解原理有保护措施的腐蚀。

评价活动

1.国产航母山东舰已经列装服役,它是采用模块制造然后焊接组装而成的,对焊接有着极高的要求。实验室模拟海水环境和河水环境对焊接金属材料的影响(如图)。下列相关描述中正确的是　(　　)



A.由图示的金属腐蚀情况说明了Sn元素的金属性强于Fe元素

B.由图示可以看出甲是海水环境下的腐蚀情况,乙是河水环境下的腐蚀情况

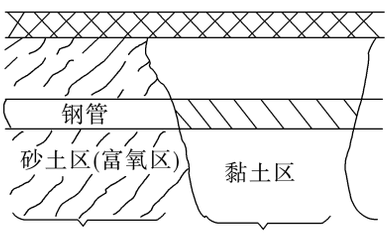
C.两种环境下铁被腐蚀时的电极反应均为 $Fe-3e^-=\!=\!=Fe^{3+}$

D.为了防止舰艇在海水中被腐蚀,可在焊点附近用锌块打“补丁”

D　**解析:**由图可知,两种环境下都是铁被腐蚀,电极反应:$Fe-2e^-=\!=\!=Fe^{2+}$,说明Sn元素的金属性弱于Fe元素,故A错误;对比甲、乙腐蚀程度,乙被腐蚀的区域更大,说明乙所处环境离子浓度大,所以乙是海水环境下的腐蚀情况,甲是河水环境下的

腐蚀情况，故B错误；由图可知，两种环境下都是铁被腐蚀，电极反应：$Fe-2e^-=\!=\!=Fe^{2+}$，故C错误；为了防止舰艇在海水中被腐蚀，可在焊点附近用比铁活泼的金属锌打“补丁”，锌比铁活泼，作负极，铁作正极被保护，故D正确。

2. 地下管线穿过不同的地质结构及潮湿程度不同的土壤带时，由于氧气浓度存在差别，会引起金属管道的腐蚀，其原理如图所示。下列说法正确的是（　　）



A. 黏土区钢管作正极

B. 电子由砂土区钢管流向黏土区钢管

C. 每消耗22.4 L O_2最终可生成铁锈1 mol

D. 砂土区钢管表面发生的电极反应可能为$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$

D　**解析**：砂土区O_2浓度高，O_2得电子，砂土区钢管作原电池的正极，A错误；电子由负极流向正极，所以电子由黏土区钢管流向砂土区钢管，B错误；未指明是否为标准状况，无法计算，C错误；砂土区钢管作原电池的正极，其表面发生的电极反应可能为$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$，D正确。

3. 某探究小组用铁钉被腐蚀的快慢实验来研究防止钢铁腐蚀的方法。所用试剂有材质相同的无锈铁钉数个，食盐水、碳酸水、植物油各适量。实验温度为298 K、308 K，每次实验取用铁钉的数量相同。液体体积相同且足量，用大小相同的试管做实验。

(1)请完成以下实验设计表，并在实验目的中填出对应的实验编号：

实验编号	T/K	试管内取用液体
①	298	食盐水
②		
③		
④		

实验目的：

(Ⅰ)实验①和②探究不同电解质溶液对铁钉腐蚀快慢的影响。

(Ⅱ)实验①和_____探究温度对铁钉腐蚀快慢的影响。

(Ⅲ)实验①和_____探究铁钉是否接触电解质溶液对铁钉腐蚀快慢的影响。

(2)请根据上述实验，判断下列有关钢铁制品防腐的说法正确的是_____(填字母序号)。

A. 在铁门、铁窗表面涂上油漆

B. 自行车各部件因有防护涂层或电镀等防腐措施，所以不需要停放在能遮雨的地方

C. 家用铁制厨具每次用完后应擦干放置在干燥处

D. 把挡水铁闸门与直流电源的正极连接且构成回路，可减小铁闸门的腐蚀速率

解析：(1)(Ⅰ)探究不同电解质溶液对铁钉腐蚀快慢的影响，因此要保证温度不变(仍为298 K)，改变电解质(选用碳酸水)。(Ⅱ)探究温度对铁钉腐蚀快慢的影响，因此保证电解质溶液不变(仍为食盐水)，改变温度(选308 K)。(Ⅲ)探究铁钉是否接触电解质溶液对铁钉腐蚀快慢的影响，因此保证温度不变(仍为298 K)，改变试管内液体(选植物油)。(2)涂油漆保护铁门、铁窗，使铁门、铁窗与周围物质隔开，A正确；自行车、铁制厨具放在干燥处，不易形成原电池，能减小腐蚀速率，B错误，C正确；挡水铁闸门应与直流电源的负极相连，使之作电解池的阴极，才能起到保护作用，D错误。

答案：(1)

实验编号	T/K	试管内取用液体
①	298	食盐水
②	298	碳酸水
③	308	食盐水
④	298	植物油

(Ⅱ)③　(Ⅲ)④　(2)AC

课后素养评价（二十六）　金属的腐蚀与防护

建议用时：30分钟

基础巩固

1.一些轮船的船体材料是合金钢，为了避免船体遭受腐蚀，通常在船壳（船底及船侧）上镶嵌一些金属块M。下列有关说法错误的是　（　）

A.该方法称为牺牲阳极法

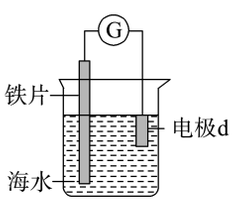
B.M可以是锌、镁、锡等金属

C.船壳主要发生吸氧腐蚀

D.该方法中，负极反应为$M-ne^-=\!=\!=M^{n+}$

B　**解析**：为避免船体遭受腐蚀，通常在船壳上镶嵌锌等比铁更活泼的金属，发生腐蚀时形成原电池，船体作正极而受到保护，该方法称为牺牲阳极法，A正确；金属M可以是锌、镁等比铁活泼的金属，但不能是锡等比铁活动性弱的金属，B错误；海水呈弱碱性，船壳在海水中发生吸氧腐蚀，C正确；该方法中，M作负极发生氧化反应，电极反应为$M-ne^-=\!=\!=M^{n+}$，D正确。

2.研究电化学腐蚀及防护的装置如图所示。下列有关说法错误的是　（　）



A.d为石墨，铁片腐蚀加快

B.d为石墨，石墨上电极反应为$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$

C.d为锌块，铁片不易被腐蚀

D.d为锌块，铁片上电极反应为$2H^++2e^-=\!=\!=H_2\uparrow$

D　**解析**：d为石墨，形成原电池时，铁片作负极，腐蚀加快，石墨是正极，发生吸氧腐蚀，电极反应为$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$，A、B均正确；d为锌块，形成原电池时，铁作正极而受到保护，不易被腐蚀，C正确；由于海水呈弱碱性，发生吸氧腐蚀，铁片上的电极反应为$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$，D错误。

3.下列关于金属腐蚀的说法正确的是　（　）

A.金属在潮湿空气中腐蚀的实质：$M+nH_2O=\!=\!=M(OH)_n+\frac{n}{2}H_2\uparrow$

B.金属发生化学腐蚀的实质：$M-ne^-=\!=\!=M^{n+}$，该过程有电流产生

C.金属在酸性条件下进行的电化学腐蚀一定是析氢腐蚀

D.在潮湿的中性环境中，金属的电化学腐蚀主要是吸氧腐蚀

D　**解析**：金属在潮湿的空气中发生吸氧腐蚀，如铁的腐蚀：$2Fe+O_2+2H_2O=\!=\!=2Fe(OH)_2$，A项错误；金属的化学腐蚀实质：$M-ne^-=\!=\!=M^{n+}$，是金属失电子直接和氧化剂反应的过程，不产生电流，B项错误；金属活动性顺序中排在氢之后的金属的电化学腐蚀，在酸性或碱性环境下均有可能进行，只能是吸氧腐蚀，C项错误；在潮湿的中性环境中，金属的电化学腐蚀以吸氧腐蚀为主，D项正确。

4.下列叙述正确的是　（　）

A.金属腐蚀是金属失去电子被还原的过程

B.将水库中的水闸（钢板）与外加直流电源的负极相连，正极连接到一块废铁上可防止水闸被腐蚀

C.纯银质物品久置表面变暗，是银发生吸氧腐蚀的结果

D.钢板上的铁铆钉处在潮湿的空气中直接发生反应：$Fe-3e^-=\!=\!=Fe^{3+}$，继而形成铁锈

B　**解析**：金属腐蚀就是金属失去电子被氧化的过程，A项错误；将水库中的水闸（钢板）与外加直流电源的负极相连接，作电解池的阴极被保护，可防止水闸被腐蚀，B项正确；纯银质物品久置变暗是因为银的表面形成硫化银，与吸氧腐蚀无关，C项错误；钢板上的铁铆钉处在潮湿的空气中形成原电池，发生吸氧腐蚀，负极电极反应为$Fe-2e^-=\!=\!=Fe^{2+}$，D项错误。

拓展提高

5.潜艇的金属外壳浸在海水中，在海水和海水中所溶解的空气作用下会被腐蚀。下列有关潜艇的金属外壳的腐蚀与防护的叙述错误的是　（　）

A.潜艇的金属外壳在海水中发生的电化学腐蚀主要是析氢腐蚀

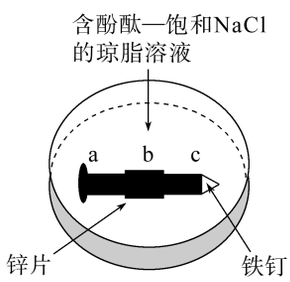
B.可在潜艇的金属外壳上刷油漆进行保护

C.可在潜艇底部安装锌块进行保护

D.将潜艇外壳与电源的负极相连进行保护

A　**解析**：金属在海水中主要发生吸氧腐蚀，A 错误；在潜艇的金属外壳上刷油漆可以防止金属和海水、空气接触，从而对潜艇进行保护，B 正确；在潜艇底部安装锌块，形成原电池，金属锌作负极被腐蚀，正极材料潜艇外壳被保护，C 正确；将潜艇外壳与电源的负极相连，即潜艇外壳为阴极，受到保护，D 正确。

6.将裹有锌片的铁钉放入含有酚酞-饱和 NaCl 的琼脂溶液中，滴加少量酚酞溶液。下列说法不正确的是（　　）



A.a 处溶液会变红

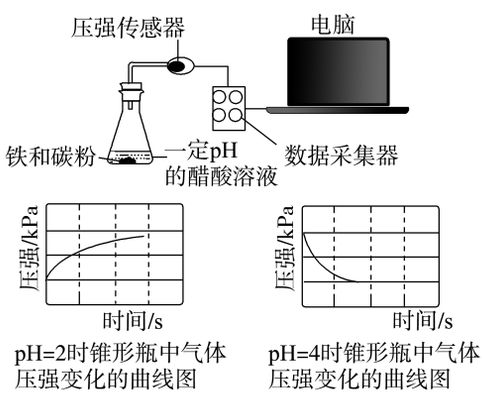
B.b 处 $c(Zn^{2+})$ 增大

C.c 处产生较多无色气泡

D.该实验说明铁受到保护

C　**解析**：裹有锌片的铁钉放入含有酚酞-饱和 NaCl 的琼脂溶液中，发生电化学腐蚀，锌片为负极，发生反应：$Zn-2e^-=\!=\!=Zn^{2+}$，b 处 $c(Zn^{2+})$ 增大，铁钉为正极，发生反应：$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$，在铁钉附近酚酞溶液变红，c 处不会产生气泡，A、B 正确，C 错误；铁为正极，不发生反应，被保护，D 正确。

7.用压强传感器探究生铁在 pH＝2 和 pH＝4 的醋酸溶液中发生腐蚀的装置及得到的图像如下：



分析图像，以下结论错误的是（　　）

A.溶液 pH≤2 时，生铁发生析氢腐蚀

B.在酸性溶液中生铁可能发生吸氧腐蚀

C.析氢腐蚀和吸氧腐蚀的速率一样快

D.两溶液中负极反应均为 $Fe-2e^-=\!=\!=Fe^{2+}$

C　**解析**：由图可知 pH＝2 时压强随着反应的进行而增大，产生了大量气体，发生了析氢腐蚀，溶液 pH≤2 时，生铁发生析氢腐蚀，故 A 正确；pH＝4 时压强随着反应的进行而减小，气体的量减少，发生了吸氧腐蚀，所以在酸性溶液中生铁可能发生析氢腐蚀也可能发生吸氧腐蚀，故 B 项正确；由两幅图可知变化相同的压强所用的时间不同，析氢腐蚀所用时间长而吸氧腐蚀所用的时间短，因而吸氧腐蚀的速率比析氢腐蚀快，故 C 错误；析氢腐蚀和吸氧腐蚀负极反应均为 $Fe-2e^-=\!=\!=Fe^{2+}$，故 D 正确。

8.金属腐蚀会对设备产生严重危害，腐蚀快慢与材料种类、所处环境有关。下图为两种对海水中钢闸门的防腐措施示意图：

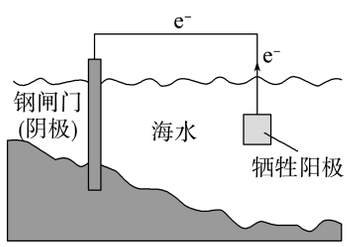


图 1

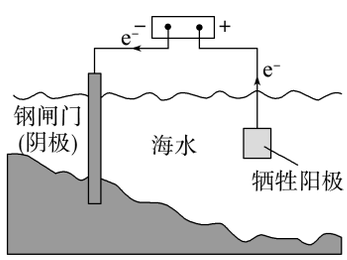


图 2

下列说法正确的是（　　）

A.图 1、图 2 中，阳极材料本身均失去电子

B.图 2 中，外加电压偏高时，钢闸门表面可发生反应：$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$

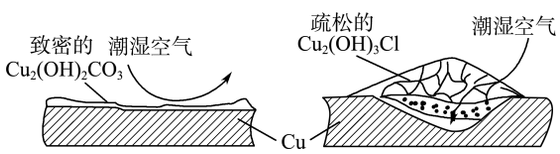
C.图 2 中，外加电压保持恒定不变，有利于提高对钢闸门的防护效果

D.图 1、图 2 中，当钢闸门表面的腐蚀电流为零时，钢闸门、阳极均不发生化学反应

B　**解析**：图 1 为牺牲阳极法，一般用较活泼金属作原电池的负极，其失去电子被氧化；图 2 为外加电流法，阳极材料为辅助阳极，通常是惰性电极，本身不失去电子，电解质溶液中的阴离子在其表面失去

电子，如海水中的 Cl^-，A 不正确；图 2 中，外加电压偏高时，钢闸门表面积累的电子很多，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：$O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$，B 正确；图 2 为外加电流法，理论上只要能对抗钢闸门表面的腐蚀电流即可，当钢闸门表面的腐蚀电流为零时保护效果最好；腐蚀电流会随着环境的变化而变化，若外加电压保持恒定不变，则不能保证抵消腐蚀电流，不利于提高对钢闸门的防护效果，C 不正确；图 1、图 2 中，当钢闸门表面的腐蚀电流为零时，说明从牺牲阳极或外加电源传递过来的电子阻止了反应 $Fe-2e^-=\!=\!=Fe^{2+}$ 的发生，钢闸门不会被腐蚀，但是牺牲阳极上发生了氧化反应，辅助阳极上也发生了氧化反应，D 不正确。

9. 据了解，铜锈的成分非常复杂，主要成分有 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 和 $Cu_2(OH)_3Cl$。考古学者将铜锈分为无害锈（形成了保护层）和有害锈（使器物损坏程度逐步加剧，并不断扩散），如图所示。



下列说法正确的是　　（　　）

A. $Cu_2(OH)_3Cl$ 属于有害锈

B. $Cu_2(OH)_2CO_3$ 属于复盐

C. 青铜器表面刷一层食盐水可以形成保护层

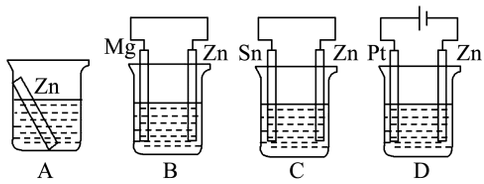
D. 用 NaOH 溶液除锈可以保护青铜器的艺术价值，做到“修旧如旧”

A　**解析**：从图中可知 $Cu_2(OH)_3Cl$ 没有阻止潮湿的空气和 Cu 接触，可以加快 Cu 的腐蚀，因此属于有害锈，A 正确；$Cu_2(OH)_2CO_3$ 中只有氢氧根、酸根离子和铜离子，因此只能属于碱式盐，不属于复盐，B 错误；食盐水能够导电，所以在青铜器表面刷一层食盐水，会在金属表面形成原电池，发生吸氧腐蚀，C 错误；有害锈的形成过程中会产生难溶性的 CuCl，用 NaOH 溶液浸泡，会产生 $Cu_2(OH)_3Cl$，不能阻止空气进入内部，因此不能保护青铜器的艺术价值，D 错误。

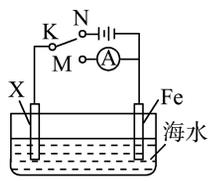
创新应用

10. 了解金属腐蚀的原因和寻求防止金属腐蚀的方法具有重要意义。

（1）分别放在以下装置（都盛有 0.1 mol·L^{-1} 的硫酸）中的四块相同的纯锌片，其中腐蚀最快的是_____（填字母序号）。



（2）利用下图装置，可以模拟铁的电化学防护。其中 X 为碳棒，为减缓铁的腐蚀，开关 K 应置于_____处。若 X 为锌，开关 K 置于 M 处，该电化学防护法称为_____。



解析：（1）金属腐蚀快慢顺序是电解池阳极＞原电池负极＞化学腐蚀＞原电池正极＞电解池阴极，根据图知，B 中锌作正极、C 中锌作负极、D 中锌作阴极，所以锌被腐蚀快慢顺序是 C＞A＞B＞D，则被腐蚀最快的是 C 项。（2）作原电池正极或作电解池阴极的金属被保护，若 X 为碳棒，为减缓铁的腐蚀，则铁应作电解池阴极，所以开关 K 应该置于 N 处；若 X 为锌，开关 K 置于 M 处，该装置构成原电池，锌易失电子作负极，铁作正极而被保护，该电化学防护法称为牺牲阳极法。

答案：（1）C　（2）N　牺牲阳极法

★★★

迁·移·应·用

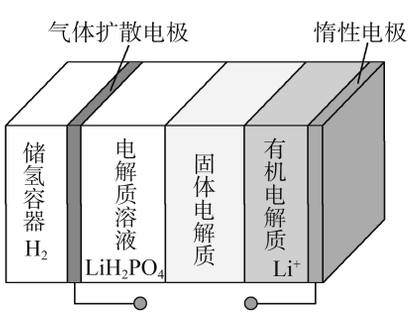
考点1 新型化学电源

【教考衔接】

教材第四章第一节介绍了一次电池、二次电池、燃料电池的原理、电极反应的书写等。高考中高频考点主要集中在：电极判断、电极反应书写、电子转移或电流方向判断、溶液中离子移动方向判断等。同时，可能会结合能源问题，如氢能利用、全固态电池等，体现化学与社会热点的联系。

【典例示范】

【例1】(2025·安徽卷)研究人员开发出一种锂-氢可充电电池(如图所示)，使用前需先充电，其固体电解质仅允许 Li^+ 通过。下列说法正确的是 (　　)



A.放电时电解质溶液质量减小

B.放电时电池总反应为 $H_2+2Li=\!=\!=2LiH$

C.充电时 Li^+ 移向惰性电极

D.充电时每转移 1 mol 电子，$c(H^+)$ 减少 1 mol·L^{-1}

C　**解析**：由题目信息可知，使用前先充电的目的是将惰性电极附近的有机电解质中的 Li^+ 转化为 Li，故充电时，惰性电极为阴极，电极反应为 $Li^++e^-=\!=\!=Li$；气体扩散电极为阳极，电极反应为 $H_2+2H_2PO_4^--2e^-=\!=\!=2H_3PO_4$，放电时，惰性电极为负极，电极反应为 $Li-e^-=\!=\!=Li^+$，气体扩散电极为正极，电极反应为 $2H_3PO_4+2Li^++2e^-=\!=\!=2LiH_2PO_4+H_2\uparrow$。由放电时正极发生的反应知，每 2 mol Li^+(14 g)进入电解质溶液，有 1 mol H_2(2 g)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 $2Li+2H_3PO_4=\!=\!=H_2\uparrow+2LiH_2PO_4$，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 $c(H^+)$ 不能判断，D 错误。

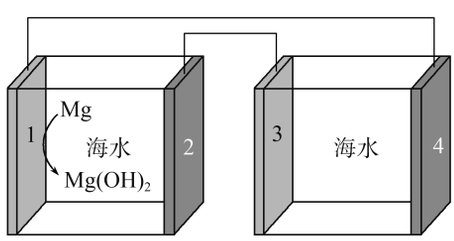
【归纳总结】

复杂载体电极反应分析的一般思路

在二次电池中，复杂的电极反应物和产物多为难溶物质，附着在导电的惰性材料上用作电极。分析电极组成时，常把惰性物质元素的化合价看成 0 价，仅起导电作用，不参与电极反应。石墨烯具有稳定性好、导电性好和比表面积大的优点，常用作气体吸附或离子电池的载体电极。用载体电极的事例比较常见，例如某锂离子电池的总反应为 $Li_xC+Li_{1-x}CoO_2\underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}}C+LiCoO_2$，$Li_xC$ 中的 C 也可以看成载体电极，反应前后元素化合价都为 0 价。用载体电极分析反应，常可以使问题简单化，如：$3LiFePO_4+Li_4Ti_5O_{12}\underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}}Li_7Ti_5O_{12}+3FePO_4$，把 $FePO_4$、$Li_4Ti_5O_{12}$ 分别看成一个整体进行分析：$3LiA+B\underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}}Li_3B+3A$。

【针对训练】

1.(2025·甘肃卷)我国科研工作者设计了一种 Mg—海水电池驱动海水(pH=8.2)电解系统(如下图)，以新型 $MoNi/NiMoO_4$ 为催化剂(生长在泡沫镍电极上)，在电池和电解池中同时产生氢气。下列关于该系统的说法错误的是 (　　)



A.将催化剂生长在泡沫镍电极上可提高催化效率

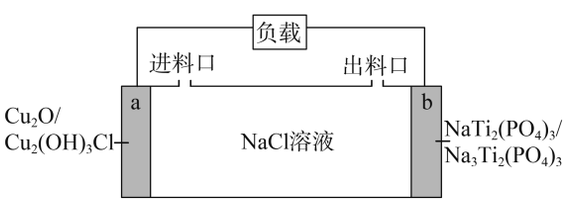
B.在外电路中，电子从电极 1 流向电极 4

C.电极 3 的反应为 $4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2\uparrow$

D.理论上，每通过 2 mol 电子，可产生 1 mol H_2

D　**解析**：由题图可知，电极 1 上 Mg ⟶ $Mg(OH)_2$，Mg 发生氧化反应，则电极 1 为负极，电极反应为 $Mg + 2OH^- - 2e^- = Mg(OH)_2$，电极 2 为正极，电极反应为 $2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$，电极 3、4 分别为阳极、阴极，电极反应分别为 $4OH^- - 4e^- = O_2\uparrow + 2H_2O$、$2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$。将催化剂生长在泡沫镍电极上，可增大催化剂与反应物的接触面积，提高催化效率，A 正确；由上述分析可知，电极 1 为原电池负极，故外电路中电子从电极 1 流向电极 4，B 正确；由分析可知，C 正确；由得失电子守恒可知，理论上，电路中每通过 2 mol 电子，电极 2 和电极 4 均产生 1 mol H_2，共产生 2 mol H_2，D 错误。

2.（2025·黑吉辽蒙卷）一种基于 Cu_2O 的储氯电池装置如图，放电过程中 a、b 极均增重。若将 b 极换成 Ag/AgCl 电极，b 极仍增重。关于图中装置所示电池，下列说法错误的是（　　）



A.放电时 Na^+ 向 b 极迁移

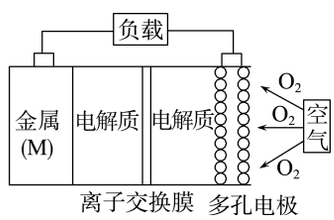
B.该电池可用于海水脱盐

C.a 极反应：$Cu_2O + 2H_2O + Cl^- - 2e^- = Cu_2(OH)_3Cl + H^+$

D.若以 Ag/AgCl 电极代替 a 极，电池将失去储氯能力

D　**解析**：由放电过程中两极均增重可知，a 极上 Cu_2O 失电子发生氧化反应生成 $Cu_2(OH)_3Cl$，则 a 极为负极；b 极上 $NaTi_2(PO_4)_3$ 得电子发生还原反应生成 $Na_3Ti_2(PO_4)_3$，则 b 极为正极。原电池中，阳离子移向正极，即放电时，Na^+ 向 b 极迁移，A 正确；由两个电极的物质转化可知，a 极消耗电解质溶液中的 Cl^-，b 极消耗电解质溶液中的 Na^+，故电池工作时，NaCl 浓度逐渐减小，则该电池可用于海水脱盐，B 正确；结合 a 极的物质转化及得失电子守恒、元素守恒，可知 a 极的电极反应为 $Cu_2O + 2H_2O + Cl^- - 2e^- = Cu_2(OH)_3Cl + H^+$，C 正确；将 b 极换成 Ag/AgCl 电极，b 极仍增重，说明 b 极上 Ag⟶AgCl，Ag 由 0 价升高为 +1 价，发生氧化反应，此时 b 极为原电池负极，则相比于 Cu_2O/$Cu_2(OH)_3Cl$ 电极，Ag/AgCl 电极的电极电势更低，结合原装置中 Cu_2O/$Cu_2(OH)_3Cl$ 电极作负极可知，电极电势：Ag/AgCl＜Cu_2O/$Cu_2(OH)_3Cl$＜$NaTi_2(PO_4)_3$/$Na_3Ti_2(PO_4)_3$，因此若将 a 极换为 Ag/AgCl 电极，则 a 极作原电池的负极，Ag 转化为 AgCl，该电极仍能起到储氯的作用，D 错误。

3.金属(M)-空气电池(如图所示)具有原料易得、能量密度高等优点，有望成为新能源汽车和移动设备的电源。该类电池放电的总反应为 $4M + nO_2 + 2nH_2O = 4M(OH)_n$。下列说法不正确的是(电池的“理论比能量”指单位质量的电极材料理论上能释放出的最大电能)（　　）



A.比较 Mg、Al、Zn 三种金属-空气电池，Al-空气电池的理论比能量最高

B.为防止负极区沉积 $Mg(OH)_2$，宜采用中性电解质及阳离子交换膜

C.电池放电时的正极反应：$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

D.多孔电极可增大电极与电解质溶液的接触面积，有利于 O_2 扩散至电极表面

C　**解析**：转移 1 mol 电子时，消耗 Mg、Al、Zn 的质量分别为 12 g、9 g 和 32.5 g，则 Al-空气电池的理论比能量最高，A 正确；Mg^{2+} 与 OH^- 反应生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀，故为防止负极区沉积 $Mg(OH)_2$，宜采用中性电解质及阳离子交换膜，阻止 OH^- 移向负极，B 正确；多孔电极是正极，空气中 O_2 通入正极发生还原反应，电极反应为 $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$，C 错误；多孔电极的表面积大，可增大电极与电解质溶液的接触面积，有利于 O_2 扩散至电极表面，D 正确。

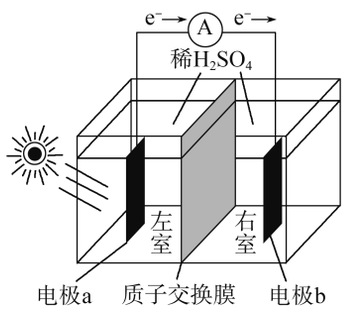
考点2　电解原理的应用

【教考衔接】

教材第四章第二节详细介绍了电解的原理、电解反应方程式的书写、溶液中离子移动方向、电解质溶液的变化、电解原理的应用等。高考中高频考点主要集中在：阴、阳极的判断、电极反应及电解反应方程式的书写、溶液离子浓度变化及有关计算等，该类试题往往与生产、生活及新科技等方面相联系，以装置图或流程图为载体呈现，题材广、信息新，题目具有一定的难度。

【典例示范】

【例2】(2025·江苏卷)以稀硫酸为电解质溶液的光解水装置如图所示，总反应为 $2H_2O \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{光}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$。下列说法正确的是　(　　)



A.电极a上发生氧化反应生成 O_2

B.H^+ 通过质子交换膜从右室移向左室

C.光解前后，H_2SO_4 溶液的pH不变

D.外电路每通过0.01 mol电子，电极b上产生0.01 mol H_2

A　**解析**：光解过程中，电极a上流出电子，发生氧化反应，a为阳极，电极反应为 $2H_2O-4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+4H^+$，生成物有 O_2；电极b上流入电子，发生还原反应，b为阴极，电极反应为 $2H^++2e^-=\!=\!=H_2\uparrow$。由以上分析可知，A正确；电解池中阳离子向阴极移动，电极a上生成 H^+，电极b上消耗 H^+，H^+ 通过质子交换膜从左室移向右室，B错误；在探究溶液浓度变化时，不仅要关注溶质的变化，也要关注溶剂的变化，光解总反应是电解水，H_2SO_4 溶液中 H_2O 减少，H_2SO_4 溶液浓度增大，pH减小，C错误；生成1 mol H_2，转移2 mol电子，外电路通过0.01 mol电子时，电极b上生成0.005 mol H_2，D错误。

【归纳总结】

“5点”突破电解综合应用题

(1)分清阴、阳极，与电源正极相连的电极为阳极，与电源负极相连的电极为阴极，两极反应为“阳氧阴还”。

(2)剖析离子移向，阳离子移向阴极，阴离子移向阳极。(注意离子交换膜会限制某些离子的移动)

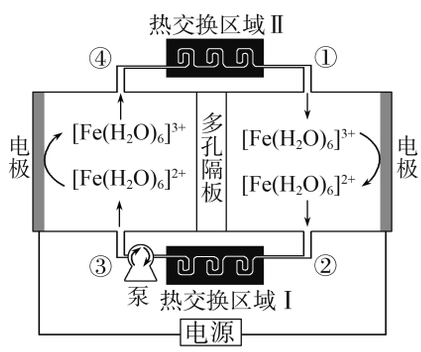
(3)注意放电顺序，正确判断放电的粒子或物质。

(4)注意介质，正确判断反应产物，酸性介质不出现 OH^-，碱性介质不出现 H^+。

(5)注意得失电子守恒和电荷守恒，正确书写电极反应。

【针对训练】

4.(2025·湖北卷)某电化学制冷系统的装置如图所示。$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 和 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 在电极上发生相互转化，伴随着热量的吸收或释放，经由泵推动电解质溶液的循环流动(①→②→③→④→①)实现制冷。装置只通过热交换区域Ⅰ和Ⅱ与环境进行传热，其他区域绝热。下列描述错误的是　(　　)



A.阴极反应为 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}+e^-=\!=\!=[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

B.已知②处的电解液温度比①处的低，可推断 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 比 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 稳定

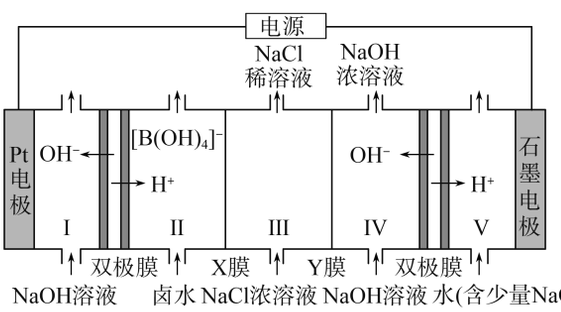
C.多孔隔膜可以阻止阴极区和阳极区间的热交换

D.已知电子转移过程非常快，物质结构来不及改变。热效应主要来自电子转移后 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 和 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 两种离子结构的改变

B　**解析**：装置含有电源，为电解池，左侧电极上 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 失电子发生氧化反应，作阳极，右侧

电极作阴极，$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$得电子发生还原反应，阴极反应为$[Fe(H_2O)_6]^{3+}+e^-=\!=\!=[Fe(H_2O)_6]^{2+}$，A正确；已知②处的电解液温度比①处的低，则可推断$[Fe(H_2O)_6]^{3+}+e^-=\!=\!=[Fe(H_2O)_6]^{2+}$是吸热反应，$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$的能量更高，即$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$不如$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$稳定，B错误；多孔隔膜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后$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$和$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$两种离子结构的变化，D正确。

5.（2025·云南卷）一种用双极膜电渗析法卤水除硼的装置如图所示，双极膜中H_2O解离的H^+和OH^-在电场作用下向两极迁移。除硼原理：$[B(OH)_4]^-+H^+=\!=\!=B(OH)_3+H_2O$。下列说法错误的是（　　）



A. Pt电极上的反应：$4OH^- - 4e^- =\!=\!= O_2\uparrow + 2H_2O$

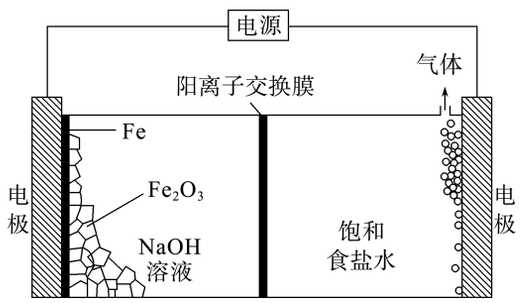
B. 外加电场可促进双极膜中水的电离

C. Ⅲ室中，X膜、Y膜分别为阳离子交换膜和阴离子交换膜

D. Ⅳ室每生成1 mol NaOH，同时Ⅱ室最多生成1 mol $B(OH)_3$

C　**解析**：由图中氢离子和氢氧根离子的流向，可推出左侧Pt电极为阳极，右侧石墨电极为阴极，阳极发生的反应为$4OH^- - 4e^-=\!=\!=O_2\uparrow + 2H_2O$，阴极发生的反应为$2H^+ + 2e^-=\!=\!=H_2\uparrow$，A正确；水可微弱地电离出氢离子和氢氧根离子，在外加电场作用下，氢离子和氢氧根离子往两侧移动，可促进双极膜中水的电离，B正确；由分析可知，Ⅲ室中氯化钠浓度降低了，说明钠离子往阴极方向移动，氯离子往阳极方向移动，即钠离子往右侧移动，通过Y膜，则Y膜为阳离子交换膜，氯离子往左侧移动，通过X膜，则X膜为阴离子交换膜，C错误；Ⅳ室每生成1 mol NaOH，则转移1 mol电子，有1 mol氢离子移到Ⅱ室中，生成1 mol $B(OH)_3$，D正确。

6. 一种基于氯碱工艺的新型电解池（如图），可用于湿法冶铁的研究。电解过程中，下列说法不正确的是（　　）



A. 阳极反应：$2Cl^- - 2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$

B. 阴极区溶液中OH^-浓度逐渐升高

C. 理论上每消耗1 mol Fe_2O_3，阳极室溶液减少213 g

D. 理论上每消耗1 mol Fe_2O_3，阴极室物质最多增加138 g

C　**解析**：右侧溶液为饱和食盐水，右侧电极产生气体，则右侧电极为阳极，Cl^-放电产生氯气，电极反应为$2Cl^- - 2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$；左侧电极为阴极，发生还原反应，$Fe_2O_3$在碱性条件下转化为Fe，电极反应为$Fe_2O_3+3H_2O+6e^-=\!=\!=2Fe+6OH^-$；中间为阳离子交换膜，$Na^+$由阳极向阴极移动。阳极反应为$2Cl^- - 2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$，A正确；阴极反应为$Fe_2O_3+3H_2O+6e^-=\!=\!=2Fe+6OH^-$，消耗水产生$OH^-$，阴极区溶液中$OH^-$浓度逐渐升高，B正确；理论上每消耗1 mol Fe_2O_3，转移6 mol电子，产生3 mol Cl_2，同时有6 mol Na^+由阳极转移至阴极，则阳极室溶液减少的质量为$3\times71\ g+6\times23\ g=351\ g$，C错误；理论上每消耗1 mol Fe_2O_3，转移6 mol电子，有6 mol Na^+由阳极转移至阴极，阴极室物质最多增加的质量为$6\times23\ g=138\ g$，D正确。

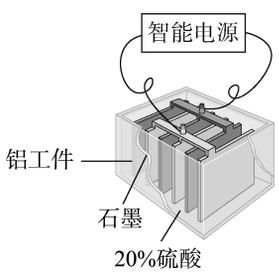
考点3　金属的腐蚀与防护

【教考衔接】

教材第四章第三节详细介绍了金属的腐蚀与防护。高考中高频考点主要集中在:不同情境下的电化学腐蚀原理、电极反应的书写及相关计算、金属防护的方法。

【典例示范】

【例3】(2025·海南卷)用电解方法在铝表面生成致密氧化膜,实现对铝工件的保护,装置如图。电解过程中铝工件表面上有少量气泡逸出。下列说法错误的是　(　　)



A.铝工件连接电源正极

B.槽电压越高,氧化膜的形成速率越快

C.电路中每转移6 mol e^-,铝工件增重小于48 g

D.为获得更加致密的氧化膜,工作过程中,应选择适当电流密度

B　**解析**:由题意可知用电解方法在铝表面生成致密氧化膜,铝作阳极接电源正极,电极反应为$2Al+3H_2O-6e^-=\!=\!=Al_2O_3+6H^+$,可能存在副反应:$2Al+6H^+=\!=\!=2Al^{3+}+3H_2\uparrow$,导致铝工件表面上有少量气泡逸出,石墨作阴极接电源负极,电极反应为$2H^++2e^-=\!=\!=H_2\uparrow$。由分析可知铝工件连接电源正极,A正确;并非槽电压越高氧化膜形成速率就越快,电压过高会造成膜层烧蚀等不利影响,B错误;电路中每转移6 mol e^-,若铝工件全部生成氧化膜,增加3 mol氧原子,质量为48 g,但电解过程中铝工件表面上有少量气泡逸出(H_2),导致部分电子未用于生成氧化膜,故铝工件增重小于48 g,C正确;为获得更加致密的氧化膜,工作过程中,应选择适当电流密度,如果电流密度过小,氧化膜形成速率慢,电流密度过大,可能会导致氧化膜不均匀,D正确。

【针对训练】

7.(2024·广东卷)我国自主设计建造的圆筒型浮式生产储卸油装置"海葵一号"将在珠江口盆地海域使用,其钢铁外壳镶嵌了锌块,以利用电化学原理延缓外壳的腐蚀。下列有关说法正确的是　(　　)

A.钢铁外壳为负极

B.镶嵌的锌块可永久使用

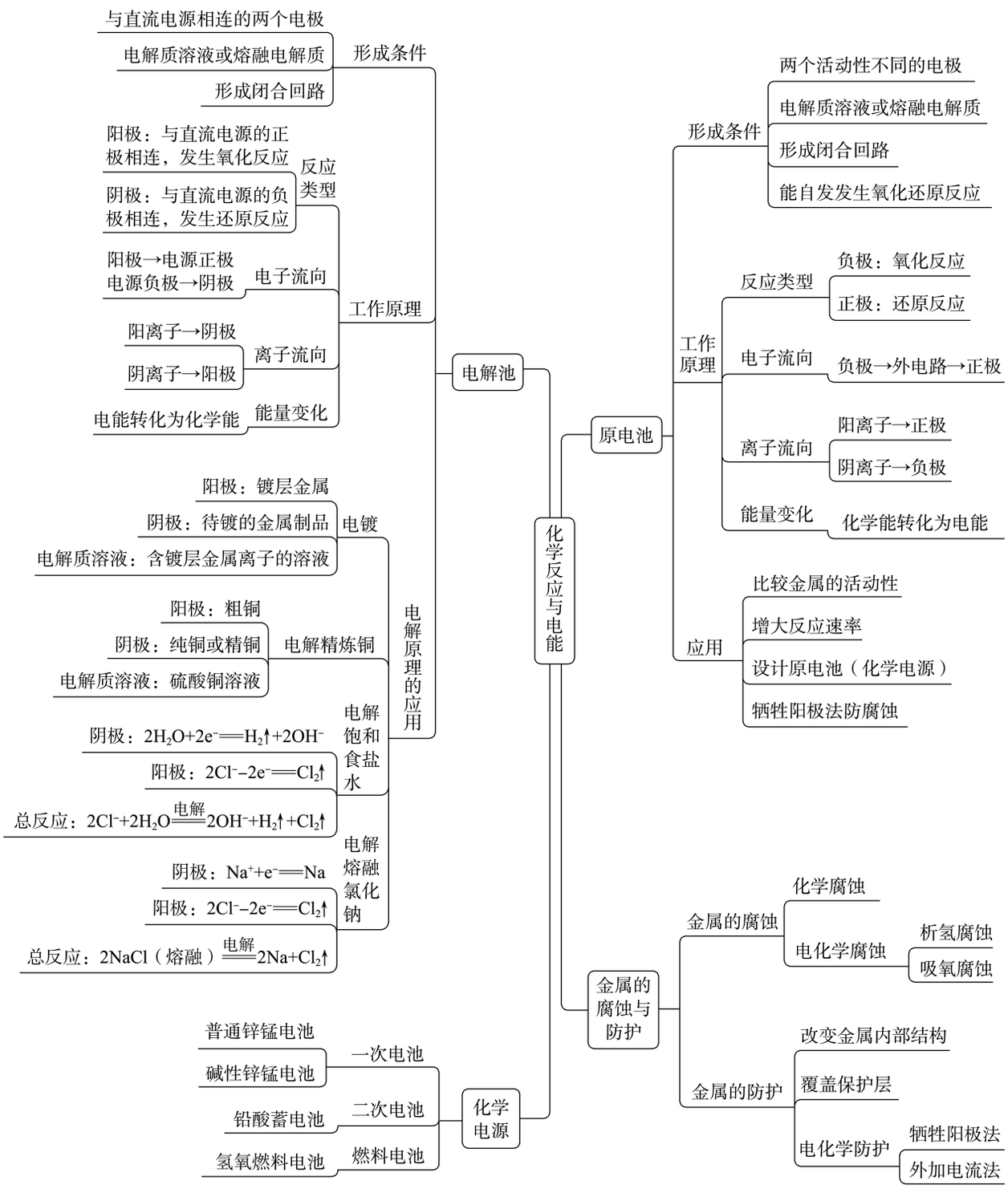
C.该方法为外加电流法

D.锌发生反应:$Zn-2e^-=\!=\!=Zn^{2+}$

D　**解析**:由于金属活动性:Zn>Fe,钢铁外壳为正极,锌块为负极,A错误;Zn失去电子,发生氧化反应:$Zn-2e^-=\!=\!=Zn^{2+}$,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,B错误;由分析得,该方法为牺牲阳极的阴极保护法,C错误;Zn失去电子,发生氧化反应:$Zn-2e^-=\!=\!=Zn^{2+}$,D正确。

重·构·拓·展

多维体系构建


化学反应与电能
电解池
形成条件
与直流电源相连的两个电极
电解质溶液或熔融电解质
形成闭合回路
工作原理
反应类型
阳极：与直流电源的正极相连，发生氧化反应
阴极：与直流电源的负极相连，发生还原反应
电子流向
阳极→电源正极
电源负极→阴极
离子流向
阳离子→阴极
阴离子→阳极
能量变化
电能转化为化学能
电解原理的应用
电镀
阳极：镀层金属
阴极：待镀的金属制品
电解质溶液：含镀层金属离子的溶液
电解精炼铜
阳极：粗铜
阴极：纯铜或精铜
电解质溶液：硫酸铜溶液
电解饱和食盐水
阴极：2H2O+2e−═H2↑+2OH−
阳极：2Cl−−2e−═Cl2↑
总反应：2Cl−+2H2O 电解 2OH−+H2↑+Cl2↑
电解熔融氯化钠
阴极：Na++e−═Na
阳极：2Cl−−2e−═Cl2↑
总反应：2NaCl（熔融） 电解 2Na+Cl2↑
原电池
形成条件
两个活动性不同的电极
电解质溶液或熔融电解质
形成闭合回路
能自发发生氧化还原反应
工作原理
反应类型
负极：氧化反应
正极：还原反应
电子流向
负极→外电路→正极
离子流向
阳离子→正极
阴离子→负极
能量变化
化学能转化为电能
应用
比较金属的活动性
增大反应速率
设计原电池（化学电源）
牺牲阳极法防腐蚀
金属的腐蚀与防护
金属的腐蚀
化学腐蚀
电化学腐蚀
析氢腐蚀
吸氧腐蚀
金属的防护
改变金属内部结构
覆盖保护层
电化学防护
牺牲阳极法
外加电流法
化学电源
一次电池
普通锌锰电池
碱性锌锰电池
二次电池
铅酸蓄电池
燃料电池
氢氧燃料电池

单元测试卷(四)

(考查范围:第四章　时间:75分钟　分值:100分)

一、选择题:本题共15小题,每小题3分,共45分。每小题只有一个选项符合题目要求。

1.化学改变了生产和生活方式,推动了社会的进步和科技的发展。下列说法正确的是(　　)

A.采用外加电流法对金属防腐,阳极不能为惰性电极

B.离子交换膜在现代工业中应用广泛,氯碱工业中使用阴离子交换膜

C.铁管上的镀锌层局部破损后,铁管仍不易生锈

D.常温常压下,氢氧燃料电池放电过程中消耗11.2 L H_2,转移电子的数目为6.02×10^{23}

C　**解析**:采用外加电流法保护金属,被保护金属与直流电源负极相连作阴极,阳极可以是惰性电极,A错误;氯碱工业中的离子交换膜只能允许H^+、Na^+通过,不允许Cl^-、OH^-通过,不能用阴离子交换膜,B错误;铁管镀锌层局部破损后,锌作原电池的负极,铁管不易生锈,C正确;常温常压下,$V_m\neq22.4\ L\cdot mol^{-1}$,无法计算11.2 L H_2的物质的量,D错误。

2.以KOH溶液为电解质溶液,分别组成CH_3OH-O_2、H_2-O_2、N_2H_4-O_2清洁燃料电池。下列说法正确的是(　　)

A.放电过程中,OH^-均向正极移动

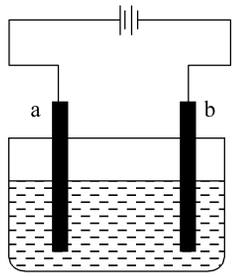
B.放电过程中,KOH的物质的量均减小

C.消耗等质量氧气时,H_2-O_2燃料电池的理论放电量最大

D.消耗等物质的量的燃料时,CH_3OH-O_2燃料电池的理论放电量最大

D　**解析**:放电过程为原电池原理,OH^-均向负极移动,故A错误;CH_3OH-O_2燃料电池、H_2-O_2燃料电池、N_2H_4-O_2燃料电池的总反应分别为$2CH_3OH+3O_2+4OH^-=\!=\!=2CO_3^{2-}+6H_2O$,$2H_2+O_2=\!=\!=2H_2O$,$N_2H_4+O_2=\!=\!=N_2+2H_2O$,其中$H_2$-$O_2$燃料电池、$N_2H_4$-$O_2$燃料电池总反应中未消耗KOH,所以这两种电池中KOH的物质的量不变,故B错误;理论放电量与转移电子数有关,根据总反应,当消耗等质量氧气时,放电量相同,故C错误;根据总反应可知,消耗等物质的量的燃料时,CH_3OH消耗的氧气是最多的,所以放电量最大,故D正确。

3.模拟铁制品镀铜工艺的装置如图所示。下列说法正确的是(　　)



A.a电极上发生还原反应

B.b电极为铜

C.电解质溶液可以是$CuSO_4$溶液

D.电镀过程中,溶液中$c(Cu^{2+})$不断减小

C　**解析**:由图可知,与直流电源正极相连的a电极为铜,铜在阳极失去电子发生氧化反应,A错误;与负极相连的b电极为铁制品,B错误;该装置为电镀池,电解质溶液为可溶性铜盐的溶液,可以是$CuSO_4$溶液,C正确;电镀过程中,溶液中$c(Cu^{2+})$不变,D错误。

4.研究人员发现了一种“水”电池,这种电池能利用淡水与海水之间含盐量差别进行发电,在海水中电池总反应可表示为$5MnO_2+2Ag+2NaCl=\!=\!=Na_2Mn_5O_{10}+2AgCl$。下列有关“水”电池在海水中放电时的说法正确的是(　　)

A.正极的电极反应:$Ag+Cl^--e^-=\!=\!=AgCl$

B.每生成1 mol $Na_2Mn_5O_{10}$转移2 mol电子

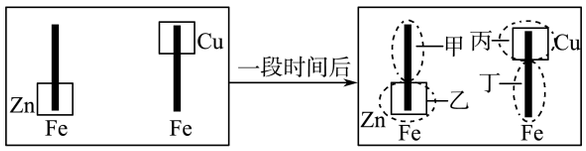
C.Na^+不断向“水”电池的负极移动

D.AgCl是还原产物

B　**解析**:根据总反应$5MnO_2+2Ag+2NaCl=\!=\!=Na_2Mn_5O_{10}+2AgCl$可知,Ag的化合价升高,被氧化,为原电池的负极,A错误;每生成1 mol $Na_2Mn_5O_{10}$转移2 mol电子,B正确;在原电池中阴离子向负极移动,阳离子向正极移动,C错误;Ag的化合价升高,被氧化,AgCl是氧化产物,D错误。

5.某校活动小组为探究金属腐蚀的相关原理,设计了如图a所示装置,图a中铁棒末端分别连上一块Zn片和Cu片,并静置于含有$K_3Fe(CN)_6$及酚酞的混合凝胶上。一段时间后发现凝胶的某些区域(如图b所示)发生了变化,已知Fe^{2+}可用$K_3Fe(CN)_6$来

检验(呈蓝色)。下列说法不正确的是　　(　　)



图a　　图b

A.甲区发生的电极反应：$O_2+2H_2O+4e^-$ ═══ $4OH^-$

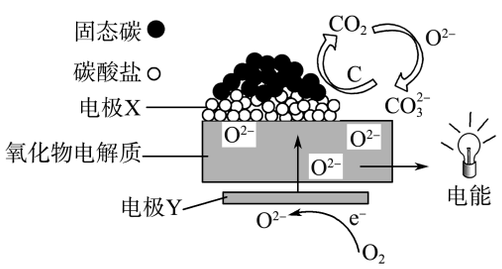
B.乙区产生 Zn^{2+}

C.丙区呈现蓝色

D.丁区呈现蓝色

C　**解析**：铁棒末端连上 Zn 片时，Zn 片端(乙区)作负极，乙区发生的电极反应为 $Zn-2e^-$ ═══ Zn^{2+}；铁棒另一端(甲区)作正极，甲区发生的电极反应为 $O_2+2H_2O+4e^-$ ═══ $4OH^-$。铁棒末端连上 Cu 片时，Cu 片端(丙区)作正极，丙区发生的电极反应为 $O_2+2H_2O+4e^-$ ═══ $4OH^-$，溶液呈碱性，酚酞变红；铁棒另一端(丁区)作负极，丁区发生的电极反应为 $Fe-2e^-$ ═══ Fe^{2+}，Fe^{2+} 遇 $K_3Fe(CN)_6$ 呈现蓝色。

6.直接煤-空气燃料电池原理如图所示，下列说法错误的是　　(　　)



A.随着反应的进行，氧化物电解质的量不断减少

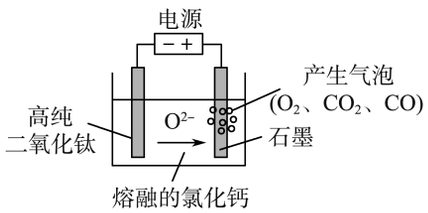
B.负极的电极反应为 $C+2CO_3^{2-}-4e^-$ ═══ $3CO_2$

C.电极 X 为负极，O^{2-} 向 X 极迁移

D.直接煤-空气燃料电池的能量效率比煤燃烧发电的能量效率高

A　**解析**：直接煤-空气燃料电池的总反应为 $C+O_2$ ═══ CO_2，随着反应的进行，氧化物电解质的量不会减少，故 A 错误；由原理图分析可知，其负极反应为 $C+2CO_3^{2-}-4e^-$ ═══ $3CO_2$，故 B 正确；原电池内部的阴离子向负极移动，C 正确；直接煤-空气燃料电池是把化学能直接转化为电能，而煤燃烧发电是把化学能转化为热能，再转化为电能，D 正确。

7.钛及钛合金作为重要的结构材料和耐腐蚀材料，在航空、航天等诸多领域中都有广泛的应用。如图为用固体二氧化钛(TiO_2)生产海绵钛的装置示意图，其原理是在较低的阴极电位下，TiO_2(阴极)中的氧解离进入熔融盐，阴极最后只剩下纯钛。下列说法正确的是　　(　　)



A.阳极的电极反应为 $2Cl^--2e^-$ ═══ $Cl_2\uparrow$

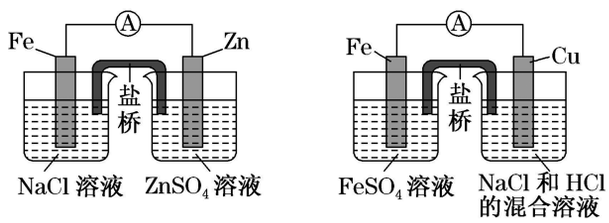
B.阴极的电极反应为 TiO_2+4e^- ═══ $Ti+2O^{2-}$

C.通电后，O^{2-}、Cl^- 均向阴极移动

D.石墨电极的质量不发生变化

B　**解析**：电解池的阳极是 O^{2-} 发生失电子的氧化反应，生成 O_2 等气体，电极反应为 $2O^{2-}-4e^-$ ═══ $O_2\uparrow$，故 A 错误；电解池的阴极是 TiO_2，电极本身得电子发生还原反应，电极反应为 TiO_2+4e^- ═══ $Ti+2O^{2-}$，故 B 正确；电解池中，阴离子均移向阳极，故 C 错误；石墨电极会和阳极上产生的 O_2 反应生成 CO、CO_2，则电极本身被消耗，质量减小，故 D 错误。

8.结合下图判断，下列说法正确的是　　(　　)



Ⅰ　　Ⅱ

A.装置Ⅰ和装置Ⅱ中负极反应均是 $Fe-2e^-$ ═══ Fe^{2+}

B.装置Ⅰ和装置Ⅱ中正极反应均是 $O_2+2H_2O+4e^-$ ═══ $4OH^-$

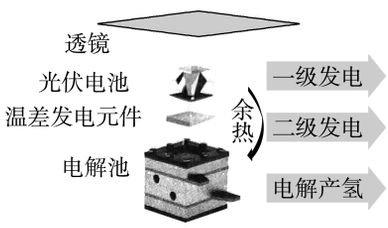
C.装置Ⅰ和装置Ⅱ中盐桥中的阳离子均向右侧烧杯移动

D.放电过程中，装置Ⅰ左侧烧杯和装置Ⅱ右侧烧杯中溶液的 pH 均增大

D　**解析**：装置Ⅰ中 Zn 作负极，电极反应为 $Zn-2e^-$ ═══ Zn^{2+}；装置Ⅱ中 Fe 作负极，电极反应为 $Fe-2e^-$ ═══ Fe^{2+}，A 错误。装置Ⅰ中 Fe 作正极，电极反应为 $O_2+2H_2O+4e^-$ ═══ $4OH^-$；装置Ⅱ中 Cu 作正极，电极反应为 $2H^++2e^-$ ═══ $H_2\uparrow$，B 错误。装置Ⅰ盐桥中阳离子向左侧烧杯移动，装置Ⅱ盐桥中阳离子向右侧烧杯移动，以保持烧杯中电解质溶液呈电中性，C 错误。装置Ⅰ左侧烧杯中反应

生成 OH^-，装置Ⅱ右侧烧杯中反应消耗 H^+，故两烧杯中溶液的 pH 均增大，D 正确。

9. 某研究团队发明了基于光伏和 PEMEC 的制氢装置，实现了全过程无碳的绿氢制取。下列有关该装置的说法错误的是（　　）



A. 利用透镜聚光等使 H_2O 分解为 H_2 和 O_2

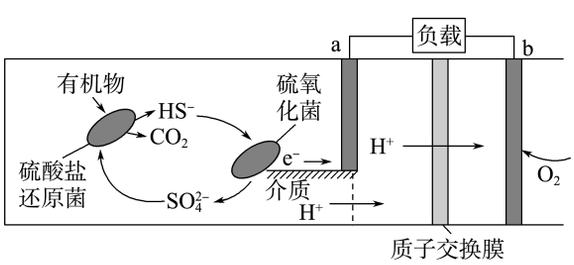
B. “产氢”装置的阴极上发生反应：$2H^+ + 2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow$

C. 有利于我国实现“碳达峰、碳中和”战略目标

D. 该装置中将化学能转化为电能

D　**解析**：该装置利用透镜聚光通过光伏电池将光能转化为电能，使 H_2O 电解为 H_2 和 O_2，A 项正确；“产氢”装置的原理是电解水产氢，阴极反应可写为 $2H^+ + 2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow$，B 项正确；“碳达峰、碳中和”战略目标是我国力争在 2030 年前实现碳达峰、2060 年前实现碳中和，该装置实现了全过程无碳的绿氢制取，能减少碳排放，有利于我国提前实现“碳达峰、碳中和”战略目标，C 项正确；该装置中先利用光伏电池将光能转化为电能，再电解水产氢，将电能转化为化学能，D 项错误。

10. 某微生物燃料电池的工作原理如图所示，下列说法正确的是（　　）



A. 外电路中电流方向为 a→b

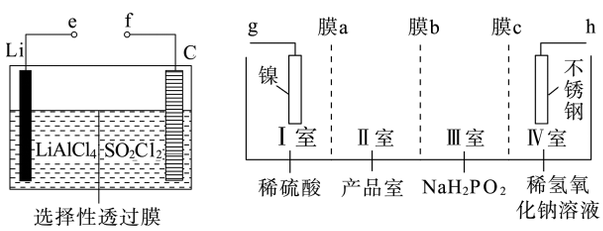
B. a 极上的电极反应为 $HS^- + 4H_2O - 8e^- \xlongequal{} SO_4^{2-} + 9H^+$

C. 硫酸盐还原菌分解生成 CO_2

D. 若该电池中有 0.2 mol O_2 参加反应，则有 0.2 mol H^+ 通过质子交换膜

B　**解析**：由图中 H^+ 的移动方向可知，a 为负极，b 为正极，外电路中电流由正极(b)流入负极(a)，A 项错误；HS^- 在负极上失电子，在硫氧化菌作用下被氧化为 SO_4^{2-}，负极反应为 $HS^- + 4H_2O - 8e^- \xlongequal{} SO_4^{2-} + 9H^+$，B 项正确；由图可知，有机物和 SO_4^{2-} 在硫酸盐还原菌作用下转化成 HS^-、CO_2，硫酸盐还原菌作催化剂，C 项错误；正极反应为 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \xlongequal{} 2H_2O$，该电池中有 0.2 mol O_2 参加反应时，消耗 0.8 mol H^+，为了保持正极区溶液的电中性，则需有 0.8 mol H^+ 通过质子交换膜进入正极区，D 项错误。

11. 某研究机构使用 $Li\text{-}SO_2Cl_2$ 电池作为电源电解制备 $Ni(H_2PO_2)_2$，其工作原理如图所示。已知电池反应为 $2Li + SO_2Cl_2 \xlongequal{} 2LiCl + SO_2\uparrow$。下列说法错误的是（　　）



A. 电池中 C 电极的电极反应为 $SO_2Cl_2 + 2e^- \xlongequal{} 2Cl^- + SO_2\uparrow$

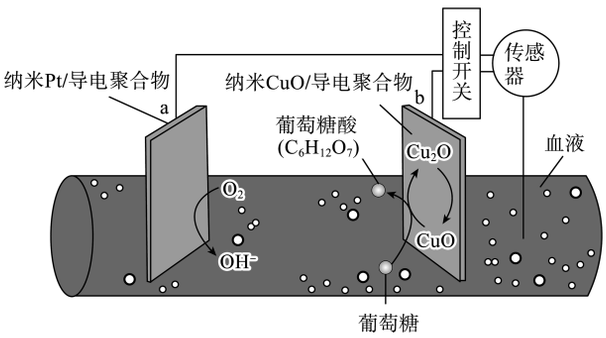
B. 电池的 f 电极连接电解池的 h 电极

C. 膜 a、c 是阳离子交换膜，膜 b 是阴离子交换膜

D. 电解池中不锈钢电极附近溶液的碱性增强

B　**解析**：根据电池反应为 $2Li + SO_2Cl_2 \xlongequal{} 2LiCl + SO_2\uparrow$ 知，放电时 Li 电极是负极，电极反应为 $2Li - 2e^- \xlongequal{} 2Li^+$，则 C 电极是正极，电极反应为 $SO_2Cl_2 + 2e^- \xlongequal{} 2Cl^- + SO_2\uparrow$，A 正确；电解池中，Ni 电极失去电子生成 Ni^{2+}，通过膜 a 进入产品室Ⅱ室，所以 g 电极为阳极，与 $Li\text{-}SO_2Cl_2$ 电池的 f 电极相接，B 错误；$H_2PO_2^-$ 由Ⅲ室通过膜 b 进入产品室Ⅱ室，与 Ni^{2+} 结合生成 $Ni(H_2PO_2)_2$，h 电极为阴极，与 $Li\text{-}SO_2Cl_2$ 电池的 e 电极相接，电极反应为 $2H_2O + 2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow + 2OH^-$，电解池中不锈钢电极附近溶液的碱性增强，$Na^+$ 通过膜 c 进入Ⅳ室，形成闭合回路，膜 a、c 是阳离子交换膜，膜 b 是阴离子交换膜，C、D 正确。

12. 一种可植入体内的微型电池的工作原理如图所示，该电池通过 CuO 催化消耗血糖发电，从而控制血糖浓度。当传感器检测到血糖浓度高于标准，电池启动。当血糖浓度下降至标准，电池停止工作。（血糖浓度以葡萄糖浓度计）



电池工作时，下列叙述错误的是　　(　　)

A.电池总反应为 $2C_6H_{12}O_6+O_2=\!=\!=2C_6H_{12}O_7$

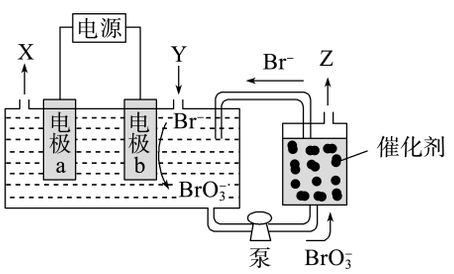
B.b 电极上 CuO 通过 Cu(Ⅱ)和 Cu(Ⅰ)相互转变起催化作用

C.消耗 18 mg 葡萄糖，理论上 a 电极上有 0.4 mmol 电子流入

D.两电极间血液中的 Na^+ 在电场驱动下的迁移方向为 b→a

C　**解析**：由题中信息可知，当电池开始工作时，a 电极为电池正极，血液中的 O_2 在 a 电极上得电子生成 OH^-，电极反应为 $O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$；b 电极为电池负极，$Cu_2O$ 在 b 电极上失电子转化成 CuO，电极反应为 $Cu_2O+2OH^--2e^-=\!=\!=2CuO+H_2O$，然后葡萄糖被 CuO 氧化为葡萄糖酸，CuO 被还原为 Cu_2O，则电池总反应为 $2C_6H_{12}O_6+O_2=\!=\!=2C_6H_{12}O_7$，A 正确；b 电极上 CuO 将葡萄糖氧化为葡萄糖酸后被还原为 Cu_2O，Cu_2O 在 b 电极上失电子转化成 CuO，在这个过程中 CuO 的质量和化学性质保持不变，因此，CuO 通过 Cu(Ⅱ)和 Cu(Ⅰ)相互转变起催化作用，B 正确；根据反应 $2C_6H_{12}O_6+O_2=\!=\!=2C_6H_{12}O_7$ 可知，1 mol $C_6H_{12}O_6$ 参加反应时转移 2 mol 电子，18 mg $C_6H_{12}O_6$ 的物质的量为 0.1 mmol，则消耗 18 mg 葡萄糖时，理论上 a 电极上有 0.2 mmol 电子流入，C 错误；原电池中阳离子从负极向正极迁移，故 Na^+ 迁移方向为 b→a，D 正确。

13. 以不同材料修饰的 Pt 为电极，以一定浓度的 NaBr 溶液为电解液，采用电解和催化相结合的循环方式，可实现高效制 H_2 和 O_2，装置如图所示。下列说法错误的是　　(　　)



A.电极 a 连接电源负极

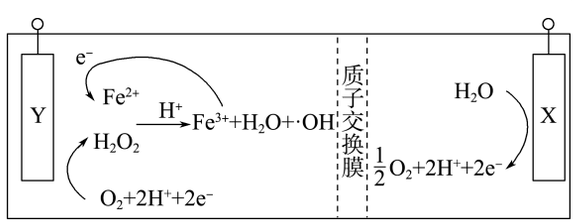
B.加入 Y 的目的是补充 NaBr

C.电解总反应为 $Br^-+3H_2O\xlongequal{电解}BrO_3^-+3H_2\uparrow$

D.催化阶段产物的物质的量之比 $n(Z):n(Br^-)=3:2$

B　**解析**：电极 b 为阳极，Br^- 发生失电子的氧化反应转化成 BrO_3^-，电极反应为 $Br^-+3H_2O-6e^-=\!=\!=BrO_3^-+6H^+$，电极 a 为阴极，电极反应为 $6H^++6e^-=\!=\!=3H_2\uparrow$；电解总反应为 $Br^-+3H_2O\xlongequal{电解}BrO_3^-+3H_2\uparrow$；催化循环阶段 BrO_3^- 被还原成 Br^-，Br^- 返回电解液中循环使用，同时生成 O_2，实现高效制 H_2 和 O_2，即 Z 为 O_2。电极 a 为阴极，连接电源负极，A 项正确；电解过程中消耗 H_2O 和 Br^-，而催化阶段 BrO_3^- 被还原成 Br^-，故加入 Y 的目的是补充 H_2O，维持 NaBr 溶液浓度一定，B 项错误；电解总反应为 $Br^-+3H_2O\xlongequal{电解}BrO_3^-+3H_2\uparrow$，C 项正确；催化阶段，Br 的化合价由+5 价降至−1 价，生成 1 mol Br^- 得到 6 mol 电子，O 的化合价由−2 价升至 0 价，生成 1 mol O_2 失去 4 mol 电子，根据得失电子守恒，产物物质的量之比 $n(O_2):n(Br^-)=6:4=3:2$，D 项正确。

14. 如图所示，采用电化学方法使 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应，可生成非常活泼的·OH(羟基自由基)中间体，其能降解废水中的有机污染物。下列说法不正确的是　　(　　)



A.图中采用的电化学方法可将电能转化为化学能

B.可将 X 电极上产生的 O_2 收集起来，输送到 Y 电极继续使用

C.根据装置推测，Y 电极是阳极，·OH 在该电极上产生

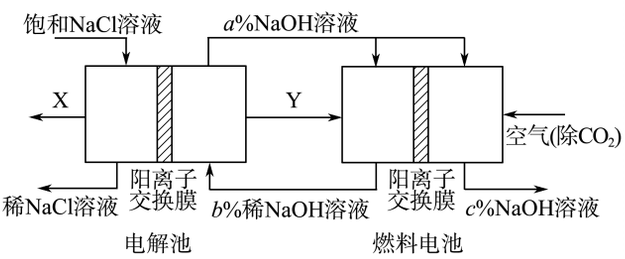
D.起始时，在 Y 电极附近加入适量 Fe^{2+} 或 Fe^{3+}，均能让装置正常工作

C　**解析**：根据题干信息，得出电池分析如下：

电极	对应电极	电极反应
阳极	X	$H_2O-2e^-=\!=\!=\frac{1}{2}O_2\uparrow+2H^+$
阴极	Y	$O_2+2H^++2e^-=\!=\!=H_2O_2$、$Fe^{3+}+e^-=\!=\!=Fe^{2+}$ 协同反应：$Fe^{2+}+H_2O_2+H^+=\!=\!=Fe^{3+}+H_2O+\cdot OH$

由图可知，该装置为电解池，可将电能转化为化学能，A项正确；由电池分析可知，Y电极上消耗O_2，而X电极上产生O_2，故可将X电极上产生的O_2收集起来，输送到Y电极继续使用，B项正确；由电池分析可知，C项错误；由图可知，该装置工作时Fe^{2+}与Fe^{3+}循环转化，故起始时，在Y电极附近加入适量Fe^{2+}或Fe^{3+}，均能让装置正常工作，D项正确。

15. 氯碱工业的一种节能新工艺是将电解池与燃料电池相结合，相关物料的传输与转化关系如图所示（电极未标出）。下列说法正确的是（　　）



A. 电解池的阴极反应为$2H_2O+2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow+2OH^-$

B. 通入空气的电极为负极

C. 电解池中产生2 mol Cl_2时，理论上燃料电池中消耗0.5 mol O_2

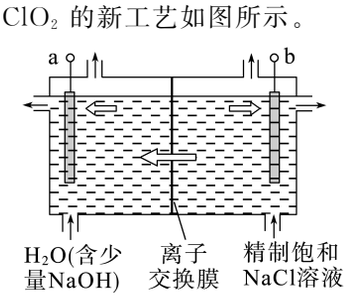
D. a、b、c的大小关系为$a>b=c$

A　**解析**：题给电解池的阴极反应为$2H_2O+2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow+2OH^-$，阳极反应为$2Cl^- -2e^- \xlongequal{} Cl_2\uparrow$，A项正确；题给燃料电池为氢氧燃料电池，通入空气的电极为正极，B项错误；由整个电路中得失电子守恒可知，电解池中产生2 mol Cl_2，理论上转移4 mol e^-，则燃料电池中消耗1 mol O_2，C项错误；题给燃料电池的负极反应为$2H_2+4OH^- -4e^- \xlongequal{} 4H_2O$，正极反应为$O_2+2H_2O+4e^- \xlongequal{} 4OH^-$，所以$a$、$b$、$c$的大小关系为$c>a>b$，D项错误。

二、非选择题：本题共4小题，共55分。

16.（12分）电化学方法是化工生产及生活中常用的一种方法。回答下列问题：

（1）二氧化氯（ClO_2）为一种黄绿色气体，是国际上公认的高效、广谱、快速、安全的杀菌消毒剂。用电解法制取ClO_2的新工艺如图所示。



①图中用石墨作电极，在一定条件下电解饱和食盐水制取ClO_2。产生ClO_2的电极应连接电源的_____（填“正极”或“负极”），对应的电极反应为_____。

②a极区溶液的pH_____（填“增大”“减小”或“不变”）。

③图中应使用_____（填“阴”或“阳”）离子交换膜。

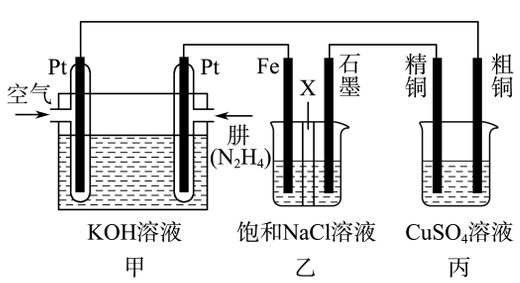
（2）电解K_2MnO_4溶液制备$KMnO_4$。工业上，通常将软锰矿（主要成分是MnO_2）与KOH的混合物在铁坩埚（熔融池）中混合均匀，小火加热至熔融，即可得到绿色的K_2MnO_4，反应的化学方程式为_____。用镍片作阳极（镍不参与反应），铁板为阴极，电解K_2MnO_4溶液可制备$KMnO_4$。

解析：（1）①图中用石墨作电极，在一定条件下电解饱和食盐水制取ClO_2。Cl^-失去电子，发生氧化反应产生ClO_2，所以产生ClO_2的电极为阳极，应连接电源的正极，阳极的电极反应为$Cl^-+2H_2O-5e^- \xlongequal{} ClO_2\uparrow+4H^+$。②b极为阳极，a极为阴极，在阴极区水电离产生的$H^+$得到电子发生还原反应产生$H_2$，$H^+$不断放电，a极区$c(H^+)$减小，$c(OH^-)$增大，因此溶液pH增大。③根据图示可知，离子通过离子交换膜由阳极区进入阴极区，由于阳极b电极上Cl^-不断放电，使阳离子浓度增大，为维持平衡，溶液中的阳离子通过离子交换膜进入阴极区，故图中使用的离子交换膜是阳离子交换膜。（2）根据题意可知，MnO_2、KOH和O_2在加热条件下发生氧化还原反应产生K_2MnO_4，反应的化学方程式为$2MnO_2+4KOH+O_2 \xlongequal{\triangle} 2K_2MnO_4+2H_2O$。

答案：（1）①正极　$Cl^-+2H_2O-5e^- \xlongequal{} ClO_2\uparrow+4H^+$　②增大　③阳

（2）$2MnO_2+4KOH+O_2 \xlongequal{\triangle} 2K_2MnO_4+2H_2O$

17.（15分）如图所示，某研究性学习小组利用上述燃烧原理设计一个肼（N_2H_4）-空气燃料电池（如图甲）并探究某些工业原理，其中乙装置中X为阳离子交换膜（只允许阳离子通过）。



根据要求回答相关问题：

(1)甲装置中通入_____的一极为正极，其电极反应为_____。

(2)乙装置中石墨电极为_____极，其电极反应为_____；可以用_____检验该反应产物，电解一段时间后，乙装置中的溶液呈_____性。

(3)图中用丙装置模拟工业中_____原理，如果电解后丙装置精铜质量增加3.2 g，则理论上甲装置中消耗肼的质量为_____g。

(4)如果将丙装置中的粗铜电极换为Pt电极，则丙装置中反应的总化学方程式为_____。

解析：Ⅰ.(1)16 g肼(N_2H_4)物质的量为16 g÷32 g·mol^{-1}=0.5 mol，在氧气中完全燃烧生成氮气和水，放出热量312 kJ，1 mol肼(N_2H_4)燃烧放出热量624 kJ，反应的热化学方程式为$N_2H_4(l)+O_2(g)=N_2(g)+2H_2O(l)$　$\Delta H=-624\ kJ\cdot mol^{-1}$。Ⅱ.(2)甲装置中通入空气的电极为正极，正极上氧气得电子发生还原反应，电极反应为$O_2+2H_2O+4e^-=4OH^-$。(3)根据装置图可知，乙装置中石墨电极连接电源的正极，作阳极，在阳极上是氯离子放电生成氯气，电极反应为$2Cl^--2e^-=Cl_2\uparrow$；检验氯气的方法是用湿润的淀粉碘化钾试纸，若观察到湿润的淀粉碘化钾试纸变蓝，就证明有氯气产生；阳极为惰性电极，电解饱和食盐水的总反应为$2NaCl+2H_2O\xlongequal{电解}Cl_2\uparrow+H_2\uparrow+2NaOH$，电解一段时间后，乙装置中的溶液呈碱性。(4)丙装置中粗铜连接电源的正极，作阳极，精铜连接电源的负极，作阴极，电解质溶液为$CuSO_4$溶液，因此图中用丙装置模拟工业中粗铜精炼原理；由于在同一闭合回路中电子转移数目相等，所以根据关系式：$N_2H_4\sim2Cu$，$n(Cu)=3.2\ g\div64\ g\cdot mol^{-1}=0.05\ mol$，所以$n(N_2H_4)=\frac{1}{2}n(Cu)=\frac{1}{2}\times0.05\ mol=0.025\ mol$，则$m(N_2H_4)=0.025\ mol\times32\ g\cdot mol^{-1}=0.8\ g$。(5)如果将丙装置中的粗铜电极换为Pt电极，由于Pt电极为惰性电极，因此阳极上是溶液中的OH^-失去电子，变为O_2，阴极上，溶液中的Cu^{2+}获得电子变为Cu单质，所以丙装置中总化学方程式为$2CuSO_4+2H_2O\xlongequal{电解}2Cu+O_2\uparrow+2H_2SO_4$。

答案：Ⅰ.(1)$N_2H_4(l)+O_2(g)=N_2(g)+2H_2O(l)$　$\Delta H=-624\ kJ\cdot mol^{-1}$

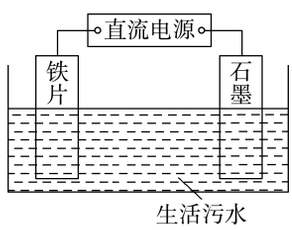
Ⅱ.(2)空气　$O_2+2H_2O+4e^-=4OH^-$

(3)阳　$2Cl^--2e^-=Cl_2\uparrow$　湿润的淀粉碘化钾试纸　碱

(4)粗铜的精炼　0.8

(5)$2CuSO_4+2H_2O\xlongequal{电解}2Cu+O_2\uparrow+2H_2SO_4$

18.(12分)生活污水中的磷和氮主要以磷酸盐和铵盐的形式存在，可用电解法从溶液中除去。电解装置如图甲所示：



甲

Ⅰ.电解除磷

除磷的原理是在不断通入O_2的情况下，通过电解将酸性生活污水中的PO_4^{3-}转化为$FePO_4$沉淀除去。

(1)铁片连接直流电源的_____(填“正”或“负”)极。

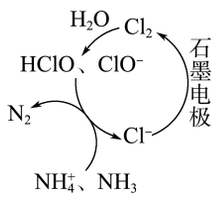
(2)电解过程中，石墨附近溶液的pH_____(填“减小”或“增大”)。

(3)污水中发生的将PO_4^{3-}转化为$FePO_4$的总反应的离子方程式为_____。

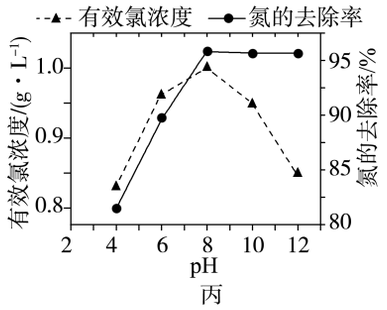
Ⅱ.电解除氮

(4)在碱性溶液中，NH_3能直接在电极上放电，转化为N_2，相应的电极反应为_____。

(5)有Cl^-存在时，除氮原理如图乙所示，主要依靠有效氯(HClO、ClO^-)将NH_4^+或NH_3氧化为N_2。在不同pH条件下进行电解时，氮的去除率和水中有效氯浓度如图丙所示。



乙



丙

①石墨连接直流电源的_____(填“正”或“负”)极。

②结合平衡移动原理解释,当pH<8时,氮的去除率随pH的减小而下降的原因是_____

_____

_____。

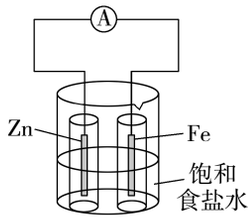
解析:Ⅰ.(1)通过电解将酸性生活污水中的PO_4^{3-}转化为$FePO_4$沉淀除去,则铁被氧化,铁片为阳极,石墨为阴极,阳极连接直流电源的正极,阴极连接直流电源的负极。(2)电解过程中,石墨电极上发生反应:$2H^+ + 2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow$,则石墨附近溶液中$H^+$浓度减小,pH增大。(3)阳极上Fe失去电子,发生氧化反应生成Fe^{2+},Fe^{2+}被通入的O_2氧化为Fe^{3+}($4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \xlongequal{} 4Fe^{3+} + 2H_2O$),$Fe^{3+}$与$PO_4^{3-}$结合生成$FePO_4$沉淀($Fe^{3+} + PO_4^{3-} \xlongequal{} FePO_4\downarrow$),则污水中发生的将$PO_4^{3-}$转化为$FePO_4$的总反应的离子方程式为$4Fe^{2+} + 4PO_4^{3-} + O_2 + 4H^+ \xlongequal{} 4FePO_4\downarrow + 2H_2O$。Ⅱ.(4)在碱性溶液中,$NH_3$能直接在电极上放电,转化为$N_2$,则相应的电极反应为$2NH_3 + 6OH^- - 6e^- \xlongequal{} N_2 + 6H_2O$。(5)①由图乙可知,石墨电极上$Cl^-$发生氧化反应生成$Cl_2$,则石墨电极为阳极,阳极连接直流电源的正极。②随pH降低,$c(H^+)$增大,$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HClO$的平衡逆向移动,则$c(HClO)$、$c(ClO^-)$减小,使$NH_4^+$、$NH_3$的氧化率下降,即氮的去除率下降。

答案:Ⅰ.(1)正　(2)增大　(3)$4Fe^{2+} + 4PO_4^{3-} + O_2 + 4H^+ \xlongequal{} 4FePO_4\downarrow + 2H_2O$

Ⅱ.(4)$2NH_3 + 6OH^- - 6e^- \xlongequal{} N_2 + 6H_2O$

(5)①正　②随pH减小,$c(H^+)$增大,$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HClO$的平衡逆向移动,则$c(HClO)$、$c(ClO^-)$减小,使$NH_4^+$、$NH_3$的氧化率下降

19.(16分)某实验小组欲探究牺牲阳极法的原理,设计如图所示实验装置:



实验Ⅰ:向烧杯中加入一定量的饱和食盐水,插入两个无底玻璃筒。将一根锌棒和一根铁棒用导线与电流表连接后,再分别插入两个玻璃筒中,电流表指针发生偏转。

(1)锌棒上发生的电极反应为_____;铁棒上发生的电极反应为_____。

(2)向铁棒附近的溶液中滴加$K_3[Fe(CN)_6]$溶液,无明显现象,这说明该实验中无_____(填离子符号)产生。

实验Ⅱ:该小组的同学将锌棒换为铜棒,并用导线将其与电流表连接。一段时间后,向插入铁棒的玻璃筒内的溶液中滴入几滴$K_3[Fe(CN)_6]$溶液,向插入铜棒的玻璃筒内的溶液中滴入几滴酚酞溶液。

(3)实验Ⅱ中电流表指针的偏转方向与实验Ⅰ中_____(填“相同”或“相反”)。

(4)在铁棒和铜棒附近可观察到的现象分别是_____、_____。

(5)上述两个实验表明,活动性不同的两种金属作电极构成原电池时,一般是相对_____(填“活泼”或“不活泼”)的金属被保护,根据此原理采取的金属防护方法称为_____。

解析:锌、铁、氯化钠溶液构成原电池时,发生的是吸氧腐蚀,锌作负极被腐蚀,铁作正极被保护。铜、铁、氯化钠溶液构成原电池时,发生的也是吸氧腐蚀,铜作正极被保护,铁作负极被腐蚀。由于两次实验中原电池的电子流向相反,因此电流表指针的偏转方向也相反。铁作负极时,Fe失去电子生成Fe^{2+},与$K_3[Fe(CN)_6]$反应生成蓝色沉淀,铜作正极,电极反应为$2H_2O + O_2 + 4e^- \xlongequal{} 4OH^-$,故铜棒附近溶液变红色。对比两个实验可知,一般情况下,发生吸氧腐蚀时,活泼金属被腐蚀,不活泼金属被保护,根据此原理采取的金属防护方法称为牺牲阳极法。

答案:(1)$Zn - 2e^- \xlongequal{} Zn^{2+}$　$2H_2O + O_2 + 4e^- \xlongequal{} 4OH^-$　(2)Fe^{2+}　(3)相反　(4)产生蓝色沉淀　溶液变红色　(5)不活泼　牺牲阳极法