

第一章 化学反应的热效应

第一节 反应热

限时小练 1 反应热 焓变

1. **B** 生成物的总能量大于反应物的总能量,说明该反应为吸热反应。 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4Cl 的反应为非氧化还原反应,A 不符合题意;碳与 CO_2 的反应为吸热反应,且为氧化还原反应,B 符合题意;铝片和稀盐酸的反应是放热反应,C 不符合题意;甲烷在 O_2 中燃烧是放热反应,D 不符合题意。

知识归纳 常见的放热反应和吸热反应

(1) 常见的放热反应:① 大多数化合反应;② 所有燃烧反应;③ 酸碱中和反应;④ 金属与水或酸的置换反应。

(2) 常见的吸热反应:① 大多数分解反应;② C 、 H_2 、 CO 还原金属氧化物的反应;③ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4Cl 的反应。

2. **D** 由图可知,① \rightarrow ②过程中焓值降低,放出能量,D 错误。

3. **B** 只有在等压条件下进行的化学反应,其反应热等于反应的焓变,A 错误;放热反应的 $\Delta H < 0$,B 正确;分子变成原子需要断裂化学键,吸收能量,则 $2E_1 > E_2$,C 错误; KOH 固体溶于水放出热量,则 1 mol KOH 固体与稀盐酸充分混合放出的热量大于 57.3 kJ,D 错误。

4. **C** $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体与 NH_4Cl 晶体的反应属于吸热反应,A 错误;铝粉和铝片是同一种物质,等质量时放出的热量相同,只是铝粉的表面积更大,铝粉参与反应时,反应速率加快,B 错误;冰醋酸电离过程中需要吸收热量,放出的热量减小,最终使测定的中和反应反应热的绝对值偏低,C 正确;相较于玻璃搅拌器,铜质搅拌棒导热快,会造成热量损失,对实验结果有影响,D 错误。

5. **B** 由能量变化示意图可知,生成物的总能量比反应物的总能量低,故该反应为放热反应,A 错误;有的放热反应需要在加热条件下才能发生,如 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的反应,C 错误;正反应为放热反应,则逆反应为吸热反应,当 1 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 和 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时,要吸收 41 kJ 能量,D 错误。

6. **A** 向酸(碱)中分次加入碱(酸),会导致热量损失较多,使实验误差过大,B 错误;中和热为一定值,实验结

果与所用酸(碱)的用量无关,但是和所用酸(碱)的种类有关,C 错误;铜丝是热的良导体,造成热量散失过多,用铜丝代替玻璃搅拌器,会使中和热测定值偏小,D 错误。

知识归纳 中和热测定实验中产生误差的原因

(1) 装置方面:装置的隔热保温效果不好,造成实验过程中热量损失而引起误差。

(2) 操作方面

- ① 实验过程中液体洒落到桌面上
- ② 混合酸、碱溶液时,动作缓慢
- ③ 用温度计测量酸的温度后未清洗而直接去测量碱的温度

(3) 读数方面

- ① 温度计的读数有误差
- ② 量取溶液体积时,读数有误差,如俯视、仰视的问题

7. **C** 测量 HCl 溶液的温度后,温度计表面的 HCl 溶液要用水冲洗干净,擦干后再测量 NaOH 溶液的温度,否则在温度计表面会有一部分溶液发生反应造成热量损失,A 错误;应将 NaOH 溶液迅速倒入装有盐酸的量热计中,缓慢加入会造成热量损失,B 错误;同时增大两种反应物溶液的体积,放出的热量同倍数增大,但测得的中和反应的反应热不变,C 正确;用硫酸和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液代替盐酸和 NaOH 溶液,除了发生中和反应,还生成了 BaSO_4 沉淀(生成沉淀的过程放热),因此会影响中和反应反应热的测定,D 错误。

8. **A** 稀硫酸与 Zn 反应产生 H_2 ,导致锥形瓶内压强增大,使针筒活塞向右移动,故活塞右移不能判定反应是放热反应,A 符合题意;由图像可知,反应物总能量大于生成物总能量,说明反应为放热反应,B 不符合题意;甲处液面低于乙处液面,说明试管中的反应放热导致空气受热膨胀,故反应为放热反应,C 不符合题意;温度计示数增大,说明反应为放热反应,D 不符合题意。

易错提醒 反应物、生成物能量大小的比较

放热反应中,反应物的总能量一定大于生成物的总能量,反应物中某一物质的能量不一定比生成物中某一物质的能量大,且比较反应物和生成物的总能量大小时,还要把化学方程式中反应物、生成物的化学计量数考虑在内。

9. **B** 由量热计的构造可知,该装置缺少的仪器是温度计,

A 正确;由表中数据可知,3 次实验的温度差分别为 $3.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,第 2 次数据误差较大,舍去,则 $\Delta t = \frac{1}{2} \times (3.2 + 3.2)\text{ }^{\circ}\text{C} = 3.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,B 错误;实验所用酸、碱溶液的密度近似为 $1.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,则 $50\text{ mL } 0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸与 $50\text{ mL } 0.55\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的总质量为 100 g ,温度平均值为 $3.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,则放出的热量 $Q = c \cdot m \cdot \Delta t = 4.2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1} \times 100\text{ g} \times 3.2\text{ }^{\circ}\text{C} = 1\,344\text{ J} = 1.344\text{ kJ}$,C 正确;量取溶液时俯视读数,会导致酸、碱的体积偏小,使放出的热量偏小,D 正确。

10. B $\text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}(\text{g})$ 为化学键的断裂过程,应吸收能量,A 错误;反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NF}_3(\text{g})$ 的 $\Delta H = (946.0 + 3 \times 154.8 - 283.0 \times 6)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -287.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,则 $\Delta H < 0$,为放热反应,C 错误; NF_3 吸收能量后若没有化学键的断裂与生成,则不能发生化学反应,化学反应的实质是旧键的断裂和新键的形成,D 错误。

11. D N_4 是由 N 元素形成的单质,不是化合物,A 错误;由图可知,一个 N_4 分子中含有 6 个 N—N 键,反应 $\text{N}_4(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能} = 6 \times 193\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 2 \times 941\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -724\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,B 错误,D 正确; $\text{N}_4(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{g})$ 为放热反应,所以 N_4 的能量比 N_2 的高, N_2 比 N_4 稳定,C 错误。

12. A 根据反应热 $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$ 可知,反应热 $\Delta H = 2 \times 630\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + a\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 2 \times (201\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 607\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = (a - 356)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。故选 A。

13. (1) 玻璃搅拌器 (2) ① $-51.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ② acd (3) 不相等 相等

【解析】(1) 由简易量热计的构造可知,该装置缺少的仪器是玻璃搅拌器。

(2) ① 盐酸和 NaOH 溶液温度的平均值为起始温度,由表中数据可知,3 次实验的温度差分别为 $3.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3.05\text{ }^{\circ}\text{C}$,所以 3 次温度差的平均值为 $3.1\text{ }^{\circ}\text{C}$; $50\text{ mL } 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸与 $50\text{ mL } 0.55\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液进行中和反应,生成 H_2O 的物质的量 $= 0.05\text{ L} \times 0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.025\text{ mol}$,溶液的质量 $= 100\text{ mL} \times 1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} = 100\text{ g}$,温度差 Δt 为 $3.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,则生成 0.025 mol 水放出的热量 $Q = m \cdot c \cdot \Delta t = 100\text{ g} \times 4.18\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1} \times 3.1\text{ }^{\circ}\text{C} = 1\,295.8\text{ J} = 1.2958\text{ kJ}$,所以实验测得的中和热 $\Delta H = -\frac{1.2958\text{ kJ}}{0.025\text{ mol}} \approx -51.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。② 实验装置保温、隔热效果差,造成热量的损失,所测中和热的数值偏小,a 符合题意;配制 NaOH 溶液时俯视刻度线读数,使体积偏小,浓度偏大,对结果没有影响,b 不符合题意;分多次将 NaOH 溶

液倒入盛有盐酸的内筒中,造成热量的损失,所测中和热的数值偏小,c 符合题意;用测量 NaOH 溶液的温度计直接测定盐酸溶液的温度,温度计上残留的 NaOH 溶液与盐酸反应放热,导致起始平均温度偏高,温度变化偏小,所测中和热的数值偏小,d 符合题意;用量筒量取 NaOH 溶液时仰视读数,量取 NaOH 溶液的体积偏大,实验中 NaOH 溶液过量,不影响放出的热量,对结果没有影响,e 不符合题意。

(3) 若实验中改用 $60\text{ mL } 0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸与 $60\text{ mL } 0.55\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液进行反应,反应生成 H_2O 的量增大,与上述实验相比,所放出的热量变多,若实验操作均正确,由 $\Delta H = -\frac{Q_{\text{反应放热}}}{n(\text{H}_2\text{O})}$ 可知,所求得的中和热仍相等。

限时小练 2 热化学方程式 燃烧热

1. D 反应的 $\Delta H = -5\,800\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,则反应是放热反应,A 正确;反应热的影响因素为物质的状态、物质的量的多少以及物质的化学计量数,B 正确;该热化学方程式的含义为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 101 kPa 下, $2\text{ mol C}_4\text{H}_{10}$ 气体完全燃烧生成 CO_2 和液态水时放出热量 $5\,800\text{ kJ}$,C 正确;根据热化学方程式的含义以及燃烧热的含义可知,该反应表明 $2\text{ mol C}_4\text{H}_{10}$ 气体完全燃烧时放出 $5\,800\text{ kJ}$ 的热量,D 错误。

2. B $1\text{ mol CH}_4(\text{g})$ 完全燃烧生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 放出 890.3 kJ 热量,反应的热化学方程式为 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,A 错误,B 正确;产物中水的状态为液态,C 错误; ΔH 的数值与化学计量数有关, 2 mol H_2 燃烧放出的热量应为 571.6 kJ ,D 错误。

3. D 由图可知,该反应的 $\Delta H = \text{断裂化学键吸收的能量} - \text{形成化学键释放的能量} = 946\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 498\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 2 \times 632\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = +180\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,则该反应的热化学方程式为 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H = +180\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。故选 D。

4. B 所给热化学方程式中没有注明物质的聚集状态,A 错误;C 的燃烧热是指 1 mol C 完全燃烧生成稳定氧化物 CO_2 时所放出的热量,C 错误;强酸与强碱的稀溶液发生中和反应生成 $1\text{ mol H}_2\text{O}$ 时所放出的热量为中和热,中和热 $\Delta H = -57.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,但醋酸为弱酸,反应过程中会不断电离,电离时吸热,所以该反应放热小于 57.3 kJ ,即 $\Delta H > -57.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,D 错误。

5. B $1\text{ mol C}(\text{s})$ 完全燃烧生成指定产物 $\text{CO}_2(\text{g})$ 时,放出的热量即为 $\text{C}(\text{s})$ 的燃烧热,A 错误;反应 $\text{C}(\text{石墨},\text{s}) \longrightarrow \text{C}(\text{金刚石},\text{s})$ 的 $\Delta H > 0$,为吸热反应,故石墨的能量较低,能量越低越稳定,因此石墨比金刚石更稳定,B 正

确;强酸、强碱的稀溶液发生中和反应生成 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 所放出的热量为中和热,1 mol H_2SO_4 完全反应生成 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,C 错误;在 101 kPa 时,1 mol 纯物质完全燃烧生成指定产物时所放出的热量为该物质的燃烧热,其不随化学计量数的改变而改变,D 错误。

6. A 碳的燃烧热是 1 mol $\text{C}(\text{s})$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 放出的热量,A 符合题意; CH_4 的燃烧热是 1 mol $\text{CH}_4(\text{g})$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 放出的热量,B 不符合题意; H_2 的燃烧热是 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 完全燃烧生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 放出的热量,C 不符合题意; H_2S 的燃烧热是 1 mol $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 完全燃烧生成 $\text{SO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 放出的热量,D 不符合题意。

7. B 液态水汽化需要吸收热量,故生成 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时,放热小于 571.6 kJ,B 错误。

8. A 25 $^{\circ}\text{C}$ 、101 kPa 条件下($V_{\text{m}}=24.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$),49 L C_2H_4 的物质的量为 2 mol,则 1 mol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时放出 $\frac{m}{2}$ kJ 热量,表示 C_2H_4 燃烧热的热化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})+3\text{O}_2(\text{g})\longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H=-\frac{m}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故选 A。

知识归纳 书写热化学方程式时的注意事项

(1) 热化学方程式不仅表示化学反应中的物质变化,也表示化学反应中的能量变化。(2) 书写时,各物质化学式前面的化学计量数仅表示该物质的物质的量,并不表示物质的分子数或原子数,因此化学计量数可以是整数,也可以是分数,一般不用小数表示。(3) 在物质化学式后应注明反应物和生成物的聚集状态。一般用英文字母 g、l 和 s 分别表示物质的气态、液态和固态,水溶液中的溶质则用 aq 表示。(4) 根据焓变的性质,若热化学方程式中各物质前的化学计量数加倍,则 ΔH 的数值也加倍,若反应逆向进行,则 ΔH 的符号改变,但数值的绝对值不变。

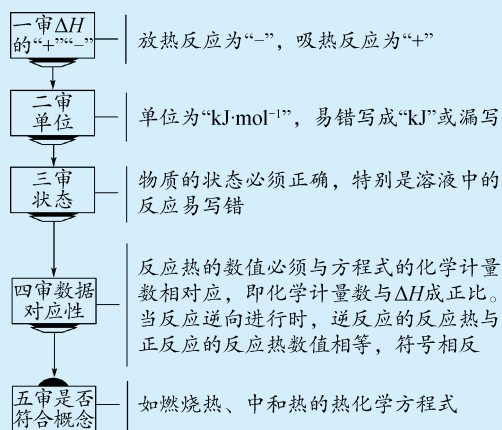
9. D 用温度计测量 NaOH 溶液起始温度后直接测量稀盐酸的温度,稀盐酸的起始温度偏高, Δt 偏小,测得反应放出的热量偏小,中和热的数值偏小,会增大误差,A 错误; H_2SO_4 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应生成了 BaSO_4 沉淀,生成沉淀放出了热量,故反应中生成 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时放出的热量应大于 114.6 kJ,B 错误;101 kPa 时,1 mol 纯物质完全燃烧生成指定产物(H 元素变为液态 H_2O 、C 元素变为 CO_2 气体等)时所放出的热量,叫做该物质的燃烧热,C 错误。

10. D 中和反应是放热反应,反应的 $\Delta H<0$,A 错误;在 101 kPa 下 $\text{H}_2(\text{g})$ 的燃烧热为 $285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则水分解的热化学方程式为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})\longrightarrow \text{H}_2(\text{g})+\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H=+285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B 错误;已知 CH_3OH 的燃烧

热为 $726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则有 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})+\frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g})\longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H=-726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,C 错误; H_2 燃烧是放热反应, $\Delta H<0$,参加反应的 H_2 越多,放热越多,焓变越小, $2\text{H}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})\longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_1$, $\text{H}_2(\text{g})+\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})\longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_2$,则有 $\Delta H_1<\Delta H_2$,D 正确。

11. B $\text{Zn}(\text{s})+\text{CuSO}_4(\text{aq})\longrightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq})+\text{Cu}(\text{s})$ 的 $\Delta H=-216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表示反应物的总能量比生成物的总能量高,故 $E_{\text{反应物}}>E_{\text{生成物}}$,A 错误; $\text{HCl}(\text{g})\longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})+\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H=+92.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表示 1 mol $\text{HCl}(\text{g})$ 在密闭容器中完全分解后吸收 92.3 kJ 的能量,C 错误;将 0.5 mol N_2 和 1.5 mol H_2 置于密闭的容器中,充分反应生成 $\text{NH}_3(\text{g})$,放热 19.3 kJ, N_2 与 H_2 发生的反应为 $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$,该反应是可逆反应,反应物不能完全转化为生成物,故参加反应的 N_2 的物质的量小于 0.5 mol,则其热化学方程式为 $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H<-38.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,D 错误。

方法技巧 判断热化学方程式正误的方法



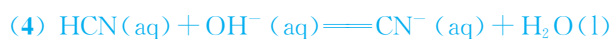
12. B 硫的燃烧热是指 1 mol S 完全燃烧生成 $\text{SO}_2(\text{g})$ 时所放出的热量,A 错误;燃烧热是指 1 mol 纯物质燃烧,生成指定产物所放出的热量,所以 N_2H_4 燃烧热的热化学方程式为 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})+\text{O}_2(\text{g})\longrightarrow \text{N}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H=-624 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B 正确; H_2SO_4 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应会生成 BaSO_4 沉淀和水,生成 BaSO_4 沉淀会放热,所以稀溶液中 1 mol H_2SO_4 与 1 mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应放热大于 114.6 kJ,C 错误;密闭容器中,1 g(即 0.5 mol) $\text{H}_2(\text{g})$ 与足量的 $\text{I}_2(\text{g})$ 混合反应后生成 $\text{HI}(\text{g})$,放出 a kJ 热量,由于反应是可逆反应,此时反应的 $\text{H}_2(\text{g})$ 小于 0.5 mol,若消耗 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$,则放出的热量大于 2a kJ,但该反应的 ΔH 为负值,故 $\text{H}_2(\text{g})+\text{I}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}) \quad \Delta H<-2a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,D 错误。

13. B $\text{N}\equiv\text{N}$ 的键能为 $942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{O}=\text{O}$ 的键能为 $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,键能越大,物质越稳定,所以 N_2 比

O_2 稳定, A 正确; 利用 ΔH_3 建立有关 a 的等量关系, 由图可知, $\Delta H_3 = (154 + 4a + 500) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (2\,752 - 534) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $a = 391$, B 错误; 由图可知, 反应物为 $N_2H_4(g) + O_2(g)$, 生成物为 $N_2(g) + 2H_2O(g)$, 反应热 $\Delta H = -534 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应的热化学方程式为 $N_2H_4(g) + O_2(g) = N_2(g) + 2H_2O(g) \quad \Delta H = -534 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 正确; $\Delta H_3 > 0$, 则图中的 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (-534 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-2\,752 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +2\,218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 正确。



$$\Delta H = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -12.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = +131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【解析】 (1) 1 mol $N_2(g)$ 与适量 $H_2(g)$ 反应生成 $NH_3(g)$, 放出 92.2 kJ 热量, 该反应的热化学方程式为 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g) \quad \Delta H = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 1 mol $N_2(g)$ 与适量 $O_2(g)$ 反应生成 $NO_2(g)$, 吸收 68 kJ 热量, 该反应的热化学方程式为 $N_2(g) + 2O_2(g) = 2NO_2(g) \quad \Delta H = +68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 6.4 g (即 0.1 mol) $Cu(s)$ 与适量 $O_2(g)$ 反应生成 $CuO(s)$, 放出 15.7 kJ 热量, 该反应的热化学方程式为 $Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CuO(s) \quad \Delta H = -157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) HCN 稀溶液与 $NaOH$ 稀溶液反应生成 1 mol H_2O 时, 放出 12.1 kJ 热量, HCN 为弱酸, 在书写离子方程式时不拆开, 其离子方程式表示该反应的热化学方程式为 $HCN(aq) + OH^-(aq) = CN^-(aq) + H_2O(l) \quad \Delta H = -12.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5) $C(s)$ 与适量 $H_2O(g)$ 反应生成标准状况下 CO 和 H_2 各 2.24 L (即 0.1 mol) 时, 吸收 13.13 kJ 热量, 则生成气体各 1 mol 时吸收 131.3 kJ 热量, 该反应的热化学方程式为 $C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g) \quad \Delta H = +131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

第二节 反应热的计算

限时小练 3 反应热的计算

1. C 反应①中, 部分 Ce 元素的化合价从 +4 价降低至 0 价, 部分 O 元素的化合价从 -2 价升高至 0 价, 所以 CeO_2 既作氧化剂又作还原剂, A 正确; 该过程利用太阳能实现物质转化, 将太阳能转化为化学能, B 正确; 根据盖斯定律, $\Delta H_1 = -(\Delta H_2 + \Delta H_3)$, C 错误; 水由液态到

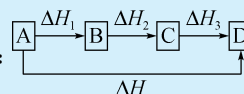
气态, 需要吸收热量, 则 $\Delta H_2 > 0$, D 正确。

方法技巧 盖斯定律的应用

(1) 虚拟路径法

若反应物 A 变为生成物 D, 可以有两个途径。

① 由 A 直接变成 D, 反应热为 ΔH ; ② 由 A 经过 B 变成 C, 再由 C 变成 D, 每步的反应热分别为 ΔH_1 、 ΔH_2 、

ΔH_3 , 如图所示:  则有 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ 。

(2) 加和法

① 确定待求反应的热化学方程式。② 找出待求热化学方程式中各物质出现在已知方程式中的位置 (是同侧还是异侧)。③ 根据同侧相加、异侧相减进行处理。④ 根据待求方程式中各物质的化学计量数通过乘除来调整已知反应的化学计量数, 并消去中间产物。⑤ 实施叠加并确定反应热的变化。

2. C 25 °C、101 kPa 时, 1 mol $CO(g)$ 完全燃烧生成 $CO_2(g)$ 时放出的热量为 CO 的燃烧热, 由图可知, CO 的燃烧热为 $283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 正确; 根据盖斯定律, 反应 $C(\text{石墨}, s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$ 的 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$, ΔH_1 为 $C(\text{石墨}, s)$ 的燃烧热, ΔH_2 为 CO 的燃烧热, B 正确; 反应 $C(\text{石墨}, s) + CO_2(g) = 2CO(g)$ 是吸热反应, 其 $\Delta H > 0$, C 错误; 根据盖斯定律, 化学反应的 ΔH 只与反应体系的始态和终态有关, 与反应途径无关, D 正确。

3. C $\Delta H = \text{生成物总能量} - \text{反应物总能量} = E_3 - E_2$, A 错误; 由 $E_2 > E_3$ 知, 反应物总能量大于生成物总能量, 故 $O_3 + O = 2O_2$ 为放热反应, B 错误; 根据盖斯定律, 将题中两式相加, 得 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$, C 正确; 由于反应 $O_3 + O = 2O_2$ 放热, 故 $\Delta H < 0$, D 错误。

4. A 将已知热化学方程式依次标注为①②, 确定所求热化学方程式中各物质在已知方程式中的位置; 根据盖斯定律, 反应② $\times \frac{3}{2}$ - 反应①, 可得 $2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) = Fe_2O_3(s)$, 则 $\Delta H = \frac{3}{2}\Delta H_2 - \Delta H_1 = \frac{3}{2} \times (-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 234.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -824.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx -824.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故选 A。

5. B 根据图中的分子结构、有关化学键的键能以及反应热 $\Delta H = \text{反应物总键能} - \text{生成物总键能}$ 可知, 反应 $P_4(g) + 5O_2(g) = P_4O_{10}(g)$ 的反应热 $\Delta H = 6a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 5d \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (4c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 12b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = (6a + 5d - 4c - 12b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故选 B。

6. C ΔH =反应物键能之和-生成物键能之和,则反应 $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta H = E(\text{Cl}-\text{Cl}) + E(\text{H}-\text{H}) - 2E(\text{H}-\text{Cl}) = (243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (2 \times 431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当 2 mol $\text{Cl}_2(\text{g})$ 与 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 反应时,只生成 2 mol HCl ,所以放出的热量为 183 kJ,A 错误;根据表中键能数据可知,热化学方程式 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ $\Delta H = (2 \times 436 + 255 - 4 \times 339) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,结合 $\text{S}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{S}_2(\text{g})$ $\Delta H = +4.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据盖斯定律,可得热化学方程式 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ $\Delta H = -224.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B 错误;反应的焓变 ΔH =反应物的键能之和-生成物的键能之和,C 正确;由于 $\text{H}-\text{Cl}$ 的键能大于 $\text{H}-\text{S}$ 的,键能越大,物质越稳定,所以 $\text{HCl}(\text{g})$ 比 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 稳定,D 错误。

方法技巧 反应热的计算方法

计算方法
热化学方程式移项,同时改变正、负号,各项的化学计量数包括 ΔH 的数值可以同时扩大或缩小相同的倍数
根据盖斯定律,可以将两个或两个以上的热化学方程式包括其 ΔH 相加或相减,得到一个新的热化学方程式
可燃物完全燃烧产生的热量=可燃物的物质的量 \times 其燃烧热
中和反应放出的热量= $n(\text{H}_2\text{O}) \times \Delta H $
ΔH =反应物的化学键断裂所吸收的能量之和-生成物的化学键形成所放出的能量之和
$\Delta H = E_{\text{生成物}} - E_{\text{反应物}}$

7. A 由图可知,A 点代表 Cl^- ,B 点代表 ClO^- ,C 点代表 ClO_2^- ,D 点代表 ClO_3^- ,E 点代表 ClO_4^- ,酸根离子对应的酸越弱,其结合 H^+ 的能力越强,E 点代表 ClO_4^- , HClO_4 的酸性最强,故 E 点代表的离子结合 H^+ 能力最弱,A 错误;物质能量越低,越稳定,故 A 点代表的离子最稳定,B 正确; ΔH =生成物的总能量-反应物的总能量,反应 $2\text{ClO}_2^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq})$ 的 $\Delta H = (60 + 64 - 2 \times 100) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,C 正确;反应 $3\text{ClO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq})$ 的 $\Delta H = (0 + 64 - 3 \times 60) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,又因为物质的能量与键能负相关,故 ΔH =反应物的键能之和-生成物的键能之和,则该反应中反应物的键能之和小于生成物的键能之和,D 正确。

8. D CO_2 与足量 NaOH 反应时生成 Na_2CO_3 和 H_2O ,当 CO_2 过量时,过量的 CO_2 会与 Na_2CO_3 和 H_2O 反应

生成 NaHCO_3 。22 g CO_2 与 375 mL 2 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液充分反应时, CO_2 过量,设反应过程中生成 a mol Na_2CO_3 、 b mol NaHCO_3 ,由碳原子守恒可得 $a + b = \frac{22 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$,由钠原子守恒可得 $2a + b = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.375 \text{ L}$,解得: $a = b = 0.25$,由反应放出 x kJ 热量可知,反应① $2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{NaHCO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H_1 = -\frac{x \text{ kJ}}{0.25 \text{ mol}} = -4x \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;由 1 mol CO_2 与 1 L 2 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液恰好反应生成 Na_2CO_3 时放出 y kJ 热量可知,反应② $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H_2 = -y \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据盖斯定律,反应①-反应②可得反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3(\text{aq})$,其 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -(4x - y) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则该反应的热化学方程式为 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3(\text{aq})$ $\Delta H = -(4x - y) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ $\Delta H = -(8x - 2y) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故选 D。

9. C ①中两个反应都是燃烧反应,均为放热反应, $\Delta H < 0$,又因为前者反应更彻底,放出的热量大于后者,则 ΔH 前者小于后者;②中反应都是放热反应, $\Delta H < 0$,前者反应中 S 是固体,固态硫转化为气态硫时,吸收热量,所以前者反应放出的热量少,则 ΔH 前者大于后者;③中热化学方程式的系数表示反应物参加反应的物质的量,显然后者放出的热量多,则 ΔH 前者大于后者;④前者是分解反应,属于吸热反应, $\Delta H > 0$,后者是化合反应,属于放热反应, $\Delta H < 0$,则 ΔH 前者大于后者。综上所述,②③④符合题意。故选 C。

10. B 由图可知,反应 $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 为吸热反应,A 错误;由图可知, ΔH_1 、 ΔH_2 都为负值,放出的热量越多, ΔH 的值越小,则 $\Delta H_1 < \Delta H_2$,C 错误;催化剂不能改变反应的焓变,D 错误。

11. C 1 mol $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 9 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的总能量大于 1 mol $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的能量,故 $\Delta H_1 > 0$,A 正确;由图可知,反应 1、反应 2 中 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 失水都是吸热反应,则向 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 中滴加几滴水,二者反应放出能量,温度升高,B 正确;由图可知,① $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ΔH_1 ,② $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ΔH_2 ,根据盖斯定律,②-①得 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$,C 错误;碳酸钠晶体 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 失水生成新物质 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 是化学变化,D 正确。

12. B 根据盖斯定律,一个化学反应不论是一步完成的还是分几步完成的,其热效应总是相同的(反应热的

总值相等), 则 $\Delta H_3 = -(\Delta H_1 + \Delta H_2)$, 所以 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = -\Delta H_3$, $|\Delta H_1| < |\Delta H_3|$, B 正确, C、D 错误; $|\Delta H_1|$ 和 $|\Delta H_2|$ 的大小无法确定, A 错误。

13. (1) $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ $\Delta H = +131.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) 多 ① $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$ ② 乙 甲同学忽略了煤转化为水煤气要吸收热量 (3) 强 -121.4

【解析】(1) C(s) 与水蒸气反应生成 CO 和 H_2 的热化学方程式为 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO(g)}$ ΔH , 根据盖斯定律, ① - ② - ③ 可得, $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO(g)}$ 的 $\Delta H = (-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-242.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +131.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 反应热数据 $\Delta H_3 + \Delta H_2$ 小于 ΔH_1 , 对于放热反应, 放热越多, 焓变越小, 则 1 mol CO(g) 和 $1 \text{ mol H}_2\text{(g)}$ 完全燃烧放出的热量之和比 1 mol C(s) 完全燃烧放出的热量多。① 根据盖斯定律, 焓变只与物质的始态与终态有关, 与过程无关, 则 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$ 。② 根据盖斯定律, 煤炭的燃烧热与其反应路径无关, 甲同学未考虑煤炭中加入水时要吸收热量, 则乙同学的观点正确; 甲同学出现错误观点的原因是忽略了煤转化为水煤气要吸收热量。

(3) $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$, 根据反应 I 的 $\Delta H_1 = [2E(\text{C}=\text{O}) + 3E(\text{H}-\text{H})] - [3E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{O}) + 3E(\text{O}-\text{H})]$, 代入题表数据可得 $E(\text{H}-\text{H}) - E(\text{C}-\text{H}) = 63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, 故 H_2 中的 $\text{H}-\text{H}$ 键比甲醇中的 $\text{C}-\text{H}$ 键强; 根据盖斯定律, 反应 II = 反应 I $\times 2$ - 反应 III, 故 $\Delta H_2 = 2\Delta H_1 - \Delta H_3 = -121.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

微专题一 利用盖斯定律书写陌生情境中的热化学方程式及反应热的计算

1. (1) $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$ $\Delta H = -1322 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) $-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (3) 弱 C_2H_6 (4) 放热 (5) 1617

【解析】(1) 根据 $\Delta H = \text{生成物的总能量} - \text{反应物的总能量}$ 可知, C_2H_4 完全燃烧生成 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的热化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$ $\Delta H = 2 \times (-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2 \times (-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1322 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 由图可知, $1 \text{ mol H}_2\text{(g)}$ 完全燃烧生成 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 放出 286 kJ 热量, 故 H_2 的燃烧热 $\Delta H = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 由图可知, C_2H_4 的能量高于 C_2H_6 的, 能量越低物质越稳定, 故 C_2H_4 的稳定性比 C_2H_6 的弱; C_2H_4 完全燃烧的热化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta H = 2 \times (-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2 \times$

$(-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C_2H_6 完全燃烧的热化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{(g)} + \frac{7}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta H = 2 \times (-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3 \times (-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以相同条件下, 等物质的量的 C_2H_4 和 C_2H_6 完全燃烧生成 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 和 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 时, 放热较多的是 C_2H_6 。

(4) 反应 $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta H = -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故该反应为放热反应。

(5) 反应 $2\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能} = 2 \times a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 4 \times 1075 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 解得 $a = 1617$ 。

2. (1) $\text{B}_2\text{H}_6\text{(g)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta H = -2165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) $\text{CH}_4\text{(g)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta H = -889.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (3) $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ $\Delta H = +131.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (4) $-1928 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (5) 大于 (6) $\text{N}_2\text{H}_4\text{(l)} + 2\text{F}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{(g)} + 4\text{HF(g)}$ $\Delta H = -1126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【解析】(1) 0.3 mol 气态高能燃料乙硼烷(B_2H_6) 在 O_2 中燃烧, 生成固态 B_2O_3 和液态水, 放出 649.5 kJ 热量, 该反应的热化学方程式为 $\text{B}_2\text{H}_6\text{(g)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta H = -\frac{649.5 \text{ kJ}}{0.3 \text{ mol}} = -2165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 在 25°C 、 101 kPa 条件下, 1 g CH_4 的物质的量 = $\frac{1 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{16} \text{ mol}$, 燃烧生成 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 和液态水时放出的热量为 55.6 kJ , 则 1 mol CH_4 完全燃烧放出的热量 = $16 \times 55.6 \text{ kJ} = 889.6 \text{ kJ}$, 表示 CH_4 燃烧热的热化学方程式为 $\text{CH}_4\text{(g)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta H = -889.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 反应 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 中每有 1 mol C 发生反应, 转移电子数为 $2N_A$, 根据每转移 N_A 个电子吸收 65.75 kJ 热量可知, 该反应的热化学方程式为 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ $\Delta H = 2 \times 65.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +131.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) $\Delta H = \text{反应物键能总和} - \text{生成物键能总和}$, 则 $\Delta H = (4 \times 414 + 4 \times 158) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (4 \times 489 + 4 \times 565) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1928 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5) 根据反应②可知, 其生成物 H_2 燃烧生成液态水会进一步放出热量, 所以 $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ 的燃烧热大于 $192.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(6) 根据盖斯定律, ① + ② $\times 4$ - ③ $\times 2$ 可得, $\text{N}_2\text{H}_4\text{(l)} + 2\text{F}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{(g)} + 4\text{HF(g)}$ $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \times 4 -$

$\Delta H_3 \times 2 = -534.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \times (-269.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \times (-242.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. (1) ① $\frac{a}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ② $(2a - b - 2c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $+36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B

【解析】(1) ① 由燃烧热的定义可知, H_2 燃烧热的热化学方程式为 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = \frac{1}{2} \Delta H_2 = \frac{a}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。② 根据盖斯定律, $2 \times \text{I} - \text{II} - 2 \times \text{III}$ 可得总反应, 则 $\Delta H_1 = 2\Delta H_2 - \Delta H_3 - 2\Delta H_4 = (2a - b - 2c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 根据键能计算, $\Delta H_5 =$ 反应物的总键能 $-$ 生成物的总键能 $= (2 \times 803 + 436) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (1076 + 2 \times 465) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则总反应为吸热反应, 第一步为吸热反应, 第二步为放热反应, 则第一步反应能量升高, 第二步反应能量降低; 第一步反应慢, 第二步反应快, 说明第一步反应难进行, 第二步反应容易进行, 即第一步反应活化能大, 第二步反应活化能小。故选 B。

4. (1) ① $<$ ② $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) ① 吸热 生成物的总能量高于反应物的总能量(或 E_1 大于 E_2) ② $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = (E_1 - E_2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $\Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3$

【解析】(1) ① 已知常温时红磷比白磷稳定, 说明白磷的能量高, 反应放出的热量较多, 由于放热反应的 $\Delta H < 0$, 放出的能量越多反应热越小, 因此 $\Delta H_1 < \Delta H_2$ 。② 在 25°C , 101 kPa 下, 无水乙醇的燃烧热 $\Delta H = -1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则乙醇燃烧的热化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) ① 由图可知, 反应物的总能量低于生成物的总能量, 说明该反应是吸热反应。

② 该反应的 $\Delta H = (E_1 - E_2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应的热化学方程式为 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = (E_1 - E_2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) CO 和 H_2 合成甲醇, 反应的热化学方程式为 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H$, 将已知的 3 个热化学方程式依次标注为①②③, 根据盖斯定律, ① + ② $\times 2 -$ ③ 可得 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3$ 。

5. (1) ④ (2) 120.9 kJ (3) 大于 NaOH 固体溶于水放热 (4) $\frac{0.3a + 0.15b}{4}$ (5) $n > 2m$ (6) C

【解析】(1) 碳的燃烧热是指 $1 \text{ mol C}(\text{s})$ 完全燃烧生成

$\text{CO}_2(\text{g})$ 放出的热量, 因此表示碳的燃烧热的热化学方程式为④。

(2) 已知 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则燃烧 1 g (即 0.5 mol) H_2 生成气态水放出的热量 $= 241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.5 \text{ mol} = 120.9 \text{ kJ}$ 。

(3) 由于 NaOH 固体溶解时会放出热量, 故稀硫酸与 NaOH 固体反应生成 $1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$ 时, 放出的热量大于 57.3 kJ 。

(4) 用 CO 将 NO_2 还原为 N_2 的反应为 $4\text{CO}(\text{g}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{CO}_2(\text{g})$, 根据盖斯定律, ① $\times 2 +$ ② 可得, $4\text{CO}(\text{g}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -(2a + b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当消耗标准状况下 3.36 L (即 0.15 mol) CO 时, 放出的热量 $= \frac{(2a + b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{4} \times 0.15 \text{ mol} = \frac{0.3a + 0.15b}{4} \text{ kJ}$ 。

(5) 根据盖斯定律, 反应② $-$ 反应① $\times 2$ 得到反应③, $\Delta H_3 = -n \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-m \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 = (2m - n) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, 则 m 与 n 的关系为 $n > 2m$ 。

(6) 已知 H_2 和 O_2 反应时放热, $\Delta H =$ 反应物的总键能 $-$ 生成物的总键能, 则反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta H = 2Q_1 + Q_2 - 4Q_3 < 0$, 则 $2Q_1 + Q_2 < 4Q_3$ 。故选 C。

6. (1) $<$ (2) ① C_2H_6 ② $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2} \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1559.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(3) $+572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【解析】(1) H_2SO_4 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应生成 BaSO_4 和 H_2O , 生成 BaSO_4 沉淀的同时也要放出热量, 导致放出热量偏多, 故 $\Delta H < -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) ① 该气态烃的摩尔质量 $M_r = \frac{4.5 \text{ g}}{\frac{3.36 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}} =$

$30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故该气态烃为 C_2H_6 。② 在 25°C 和 101 kPa 下, $1 \text{ mol C}_2\text{H}_6$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时放出的热量 $= \frac{233.97 \text{ kJ}}{\frac{3.36 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1559.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 热

化学方程式见答案。

(3) 根据盖斯定律, $\text{I} \times 2 + \text{II} + \text{III} \times 2$, 可得目标反应的热化学方程式, $\Delta H = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 + 2\Delta H_3 = -213 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 + 654 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = +572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

章末综合一

1. B 同一物质, 气态时所具有的能量高于固态时所具有的能量, 故相同温度下, 等量的硫蒸气和硫固体分别完全燃烧, 前者放出的热量多, A 错误; 反应热与反应条

件无关,只与物质的始态和终态有关,因此同温同压下, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$ 在光照和点燃条件下的 ΔH 相同,B正确;含0.5 mol H_2SO_4 的稀硫酸与足量 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液反应生成 BaSO_4 沉淀和 H_2O ,生成 BaSO_4 沉淀时也会释放热量,所以反应放出的热量大于57.3 kJ,C错误; $\text{P}_4(\text{白磷}, \text{s}) \rightleftharpoons 4\text{P}(\text{红磷}, \text{s})$ 为放热反应,说明红磷的能量低于白磷的,能量越低越稳定,故红磷比白磷稳定,D错误。

2. B $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 稀溶液与稀硫酸反应生成 BaSO_4 沉淀和水,除了 H^+ 和 OH^- 发生中和反应放热, Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 反应生成 BaSO_4 沉淀时也会放出热量,故 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H < -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,A错误;1 g 辛烷完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和液态水时,放出48.4 kJ热量,则1 mol 辛烷完全燃烧放出的热量 $= 114 \times 48.4 \text{ kJ} = 5\,517.6 \text{ kJ}$,故 $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + \frac{25}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 8\text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -5\,517.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B正确;燃烧热应生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,C错误;S的氧化性较弱,与Cu反应只能生成 Cu_2S ,不是 CuS ,D错误。

3. B 由图可知,1 mol A_2 和1 mol B_2 反应生成2 mol AB时,吸收 $(a-b)$ kJ热量,A错误;该反应的 $\Delta H = \text{生成物的能量总和} - \text{反应物的能量总和} = +(a-b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B正确;由图可知,反应物的总能量低于生成物的总能量,C错误;断裂化学键需要吸收能量,故断裂1 mol A—A键和1 mol B—B键,吸收 a kJ能量,D错误。

4. C 根据图甲可知,该反应中反应物的总能量小于生成物的总能量,为吸热反应,而锌和稀硫酸的反应为放热反应,与图示不符,A不符合题意;通过图乙可知,石墨的能量低于金刚石的能量,物质具有的能量越低越稳定,则石墨比金刚石稳定,B不符合题意;反应物的总能量小于生成物的总能量,为吸热反应, $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = (a-b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,C符合题意;反应 $\text{A} \rightarrow \text{C}$ 的 $\Delta H = (E_1 - E_2) + (E_3 - E_4) = E_1 + E_3 - E_2 - E_4$,D不符合题意。

5. C 燃烧热应生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,A错误;水由气态变为液态要放热,则2 g H_2 完全燃烧生成1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时所放出的热量小于285.8 kJ,B错误;根据题给数据可知,① $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1\,366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,② $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1\,411.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据盖斯定律,②-①可得, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) \quad \Delta H = -44.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,C正确; CH_4 燃烧是放热反应,其 $\Delta H < 0$,则反应物的总键能小于生成物的总键能,D错误。

6. A 气态硫的能量比固态硫的高,故反应①放出的热量比反应②的多,由图丙可知,反应①的 ΔH_1 小于反应②的 ΔH_2 ,A正确;由于锌粒与稀硫酸反应生成了 H_2 ,压强增大,使注射器的活塞右移,故将图甲虚线框中的装置换为图乙装置,若注射器的活塞右移,不能说明锌粒和稀硫酸的反应为放热反应,B错误;有些物质的溶解过程也会放出热量,故向图甲的试管A中加入某一固体和液体,若注射器的活塞右移,不能说明A中发生了放热反应,C错误;根据盖斯定律,反应②=反应③+反应①,即 $\Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_1$,D错误。

7. D 由于气态H的能量为 $218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则 H_2 的键能 $= 2 \times 218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,A正确;由于气态O的能量为 $249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则 O_2 的键能 $= 2 \times 249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H_2O_2 中氧氧单键的键能为 $214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,故 O_2 的键能大于 H_2O_2 中氧氧单键的键能的2倍,B正确; $\Delta H = \text{生成物的总能量} - \text{反应物的总能量}$,由于 $\text{HOO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HO}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = 39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 278 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H_2O_2 中氧氧单键的键能为 $214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,解离氧氧单键所需能量为 $\text{HOO} > \text{H}_2\text{O}_2$,C正确; $\Delta H = \text{生成物总能量} - \text{反应物总能量}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = (-136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,D错误。

8. C 其他条件相同,能量越低,物质越稳定,由图可知,4种含锡物质中, $\text{SnO}_2(\text{s})$ 的能量最低,故 $\text{SnO}_2(\text{s})$ 最稳定,A正确;由图可知,③ $\text{Sn}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SnCl}_2(\text{s}) \quad \Delta_f H_m^\ominus = -325.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,④ $\text{Sn}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SnCl}_4(\text{g}) \quad \Delta_f H_m^\ominus = -471.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据盖斯定律,④-③可得 $\text{SnCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SnCl}_4(\text{g}) \quad \Delta_f H_m^\ominus = (-471.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-325.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -146.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B正确;由图可知,① $\text{Sn}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SnO}(\text{s}) \quad \Delta_f H_m^\ominus = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,② $\text{Sn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SnO}_2(\text{s}) \quad \Delta_f H_m^\ominus = -580.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据盖斯定律,① $\times 2$ -②可得 $\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{Sn}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{SnO}(\text{s}) \quad \Delta_f H_m^\ominus = (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2) - (-580.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +9.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$,C错误;生成0.2 mol $\text{SnO}_2(\text{s})$ 时,放出的热量 $= 0.2 \text{ mol} \times 580.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 116.14 \text{ kJ}$,D正确。

9. D 燃烧热是指1 mol 纯物质完全燃烧生成指定产物时所释放的热量, H_2 燃烧生成的指定产物是 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,且热化学方程式中应标出物质所处的状态,A错误;1 mol SO_2 、0.5 mol O_2 充分反应生成 $\text{SO}_3(\text{g})$ 时,放出热量 a kJ,由于该反应是可逆反应,不能进行到底,故 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的 $\Delta H < -2a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B

错误;生成 BaSO_4 沉淀时也会放出热量,故 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 反应生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{BaSO}_4(\text{s})$ 时,放出的热量大于 114.6 kJ ,即 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq}) = \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H < -114.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,C 错误;31 g(即 0.25 mol)白磷比 31 g(即 1 mol)红磷多 $b \text{ kJ}$ 能量,则白磷转化为红磷会释放能量,1 mol 白磷固体变为 4 mol 红磷固体时,释放 $4b \text{ kJ}$ 热量,因此 $\text{P}_4(\text{白磷}, \text{s}) = 4\text{P}(\text{红磷}, \text{s}) \quad \Delta H = -4b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,D 正确。

10. D 由图可知,反应①的化学方程式为 $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,反应②的化学方程式为 $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$,反应③的化学方程式为 $2\text{HI} \xrightarrow{\Delta} \text{I}_2 + \text{H}_2$ 。由分析可知,A 为 I_2 ,B 为 HI ,A 错误;题给化学方程式中 H、O 原子不守恒,B 错误;根据盖斯定律,无论反应是一步完成还是分步完成,反应热始终保持不变,等压条件下,反应①②③的反应热之和等于 H_2S 直接分解的反应热,C 错误;根据盖斯定律,①+②+③可得, $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (61 - 151 + 110) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,D 正确。

11. B 由图可知,反应 $2\text{Na}(\text{g}) = 2\text{Na}^+(\text{g})$ 的 $\Delta H = \Delta H_3$,因为 K 比 Na 活泼,所以 K 原子失去电子时需要吸收的能量较少,故在相同条件下,反应 $2\text{K}(\text{g}) = 2\text{K}^+(\text{g})$ 的 $\Delta H < \Delta H_3$,A 正确;根据盖斯定律可知, $\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 = \Delta H_1$,原子得到电子时需要放出能量,则 ΔH_5 为负值, Na^+ 与 Cl^- 形成离子键时需要放出能量,则 ΔH_6 为负值,NaCl 由气态变为固态时需要放出能量,则 ΔH_7 为负值,故 $\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 > \Delta H_1$,B 错误; ΔH_4 为断裂 1 mol $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键时吸收的能量,则 ΔH_4 的数值与 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键键能的数值相等,C 正确;根据盖斯定律和反应的能量关系图可知, $\Delta H_6 + \Delta H_7 = \Delta H_8$,则 $\Delta H_6 = \Delta H_8 - \Delta H_7$,D 正确。

12. C 根据图示可知,反应⑥为 $\text{NH}_4^+(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) \quad \Delta H_6$,① $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \quad \Delta H_1 = -314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,② $\text{NH}_3(\text{g}) = \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,③ $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}^+(\text{g}) \quad \Delta H_3 = +1533 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,④ $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{Cl}^-(\text{g}) \quad \Delta H_4 = -243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,⑤ $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \quad \Delta H_5 = +682 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据盖斯定律,①=③+④-⑥-②-⑤,则 $\text{NH}_4^+(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) \quad \Delta H_6 = \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_5 = +876 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

C 正确。

13. (1) 保证盐酸完全被中和 (2) 不能 铁会与盐酸反应,引起实验误差 (3) -55.18 (4) $\text{HF}(\text{aq}) = \text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \quad \Delta H = -10.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【解析】(1) 实验中 NaOH 溶液稍过量,可保证盐酸完全被中和,减少误差。

(2) 聚四氟乙烯不能换成铁,因为铁会与盐酸反应,引起实验误差。

(3) NaOH 溶液与盐酸发生中和反应: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$,根据图甲中的信息可知, $n(\text{NaOH}) = 0.04 \text{ L} \times 0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.022 \text{ mol}$, $n(\text{HCl}) = 0.04 \text{ L} \times 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.02 \text{ mol}$,溶液的质量 $m = (40 \text{ mL} + 40 \text{ mL}) \times 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 80 \text{ g}$;由图乙可知, $\Delta T = (24.3 - 21.0)^\circ\text{C} = 3.3^\circ\text{C}$;本实验中生成 $0.02 \text{ mol H}_2\text{O}$,中和反应的反应热是指生成 1 mol 水放出的热量,故本次实验中和反应反应热 $\Delta H = -\frac{80 \text{ g} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 3.3^\circ\text{C}}{0.02 \text{ mol}} = -55176 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \approx -55.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) 根据题意可写出① $\text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -67.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,② $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据盖斯定律,反应①-反应②得到 $\text{HF}(\text{aq}) = \text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \quad \Delta H = -10.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,HF 电离会放出热量,故 HF 比 HCl 中和反应的反应热大。

14. (1) $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l}) = 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +355.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) $(n-2m)$

(3) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +159.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) $3 \times \frac{3(2a+b)}{8}$ (5) $>$ $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -90.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

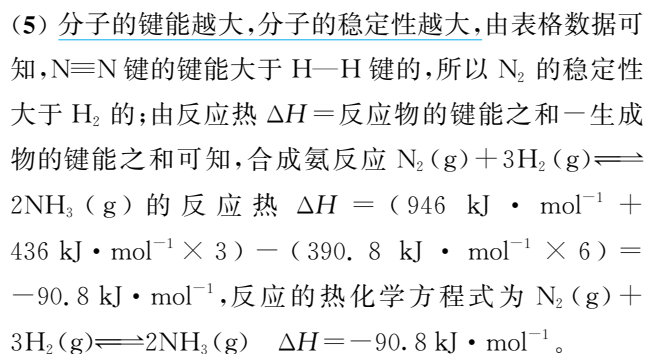
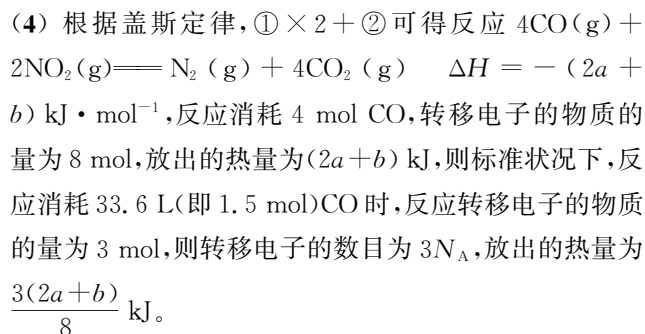
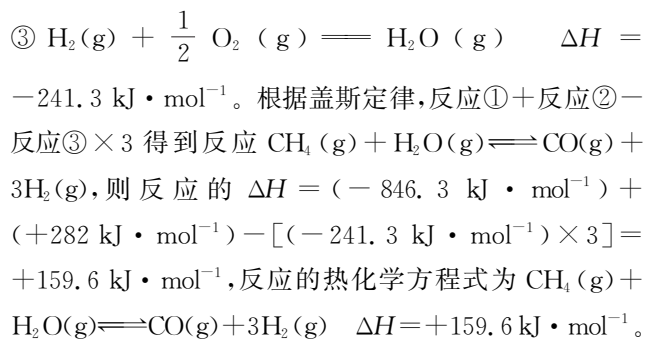
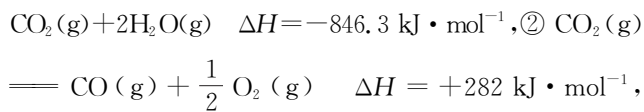
【解析】(1) 由题给燃烧热可得如下热化学方程式:

① $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,② $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g}) + \frac{19}{2} \text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -4163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

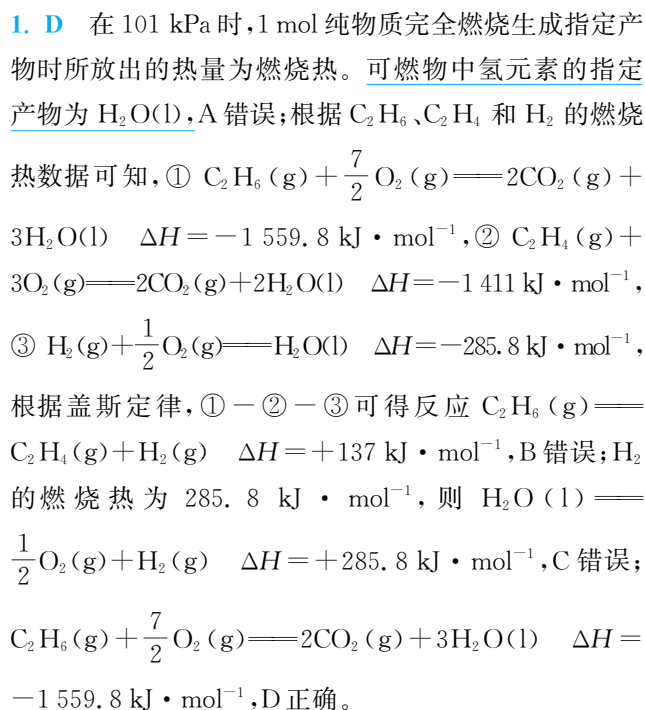
根据盖斯定律,②-① \times 3-③得到反应 $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l}) = 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$,则反应的 $\Delta H = (-4163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-1411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 3 - (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +355.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应的热化学方程式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l}) = 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +355.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 根据盖斯定律,反应②-反应① \times 2=反应③,则反应③的 $\Delta H_3 = (n-2m) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

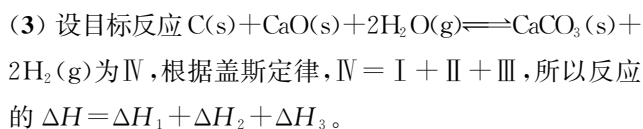
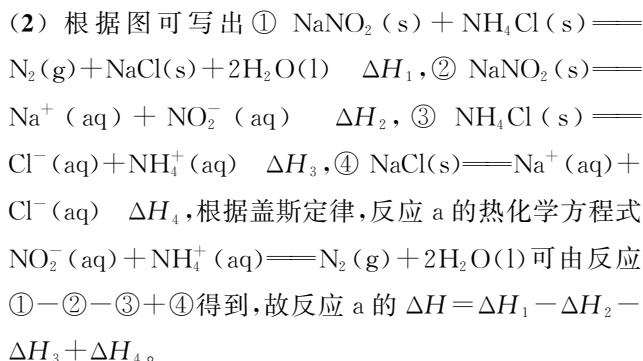
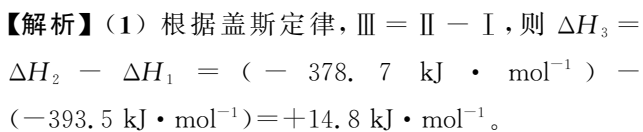
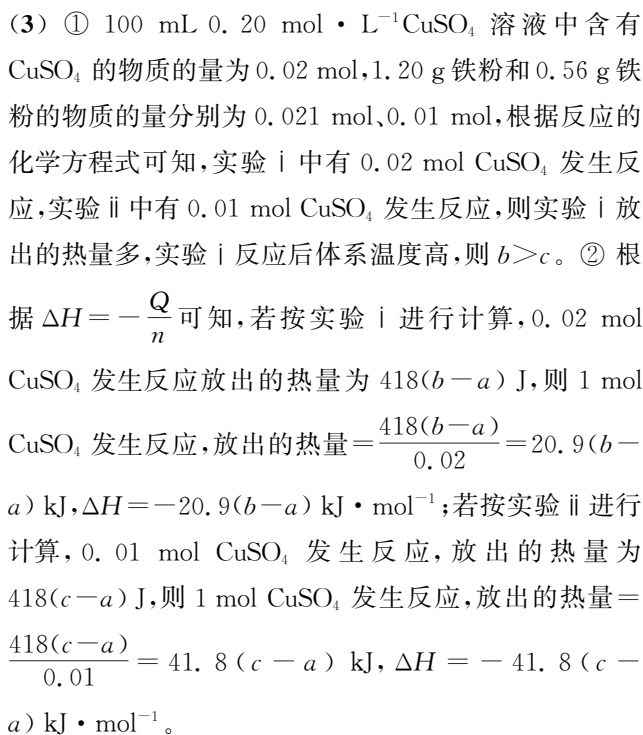
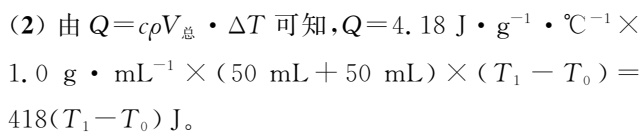
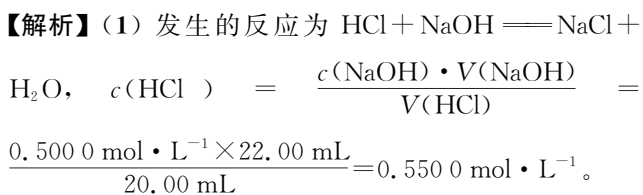
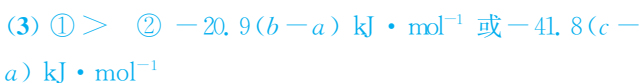
(3) 由图可知,热化学方程式:① $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) =$



真题小练



2. (1) 0.550 0



第二章 化学反应速率与化学平衡

第一节 化学反应速率

限时小练 4 化学反应速率

1. C 酸性 KMnO_4 溶液和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液反应时, KMnO_4 被消耗, 随着反应进行, KMnO_4 溶液逐渐褪色, 可以通过记录溶液褪色时间来测定反应速率, A 不符合题意; 单位时间内产生 AgCl 沉淀的质量越多, 反应速率越快, 反之, 反应速率越慢, 测量依据可行, B 不符合题意; 反应前后气体分子数不变, 故温度、体积一定时, 反应过程中体系压强不变, 则测量依据不可行, C 符合题意; 反应过程中 I^- 的浓度减小, 单位时间内, I^- 的浓度减小得越多, 反应速率越快, 反之, 反应速率越慢, 测量依据可行, D 不符合题意。

2. A 水是纯液体, 不能用水的浓度变化表示反应速率, B、C 错误; CaCl_2 是生成物, 应用其浓度的增加表示反应速率, D 错误。

3. C 在相同条件下, 同一反应中, 不同物质表示的化学反应速率之比等于化学计量数之比。 $v(\text{NH}_3)$ 与 $v(\text{O}_2)$ 的关系应为 $5v(\text{NH}_3) = 4v(\text{O}_2)$, A 错误; $v(\text{O}_2)$ 与 $v(\text{H}_2\text{O})$ 的关系应为 $6v(\text{O}_2) = 5v(\text{H}_2\text{O})$, B 错误; $v(\text{O}_2)$ 与 $v(\text{NO})$ 的关系应为 $4v(\text{O}_2) = 5v(\text{NO})$, D 错误。

4. A 设一段时间后, 参加反应的 N_2 的物质的量为 x mol, 根据题意可列出三段式:

	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$		
$n(\text{始})/\text{mol}$:	2	3	0
$n(\text{转})/\text{mol}$:	x	$3x$	$2x$
$n(\text{一段时间后})/\text{mol}$:	$2-x$	$3-3x$	$2x$

由于一段时间后, 测得容器内压强是起始时的 $\frac{9}{10}$, 根据恒温恒容时气体的压强之比等于物质的量之比可得 $\frac{2-x+3-3x+2x}{5} = \frac{9}{10}$, 解得 $x = 0.25$, 用 H_2 表示的反

应速率为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 则 $\frac{3 \times 0.25 \text{ mol}}{3 \text{ L} \times t} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $t = 2.5 \text{ min}$ 。故选 A。

5. D 反应过程中, 反应速率之比等于化学计量数之比, 根据 A 的平均反应速率可知, B 的平均反应速率 $= \frac{0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{3} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 所以反应的 B 的物质的量 $= 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10 \text{ s} \times 2 \text{ L} = 0.4 \text{ mol}$, 因此 10 s 后容器中 B 的物质的量 $= 4 \text{ mol} - 0.4 \text{ mol} = 3.6 \text{ mol}$ 。故选 D。

6. C 0~6 min 内, 生成标准状况下 22.4 mL O_2 ,

$n(\text{O}_2) = 0.001 \text{ mol}$, H_2O_2 的分解反应为 $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{MnO}_2} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$, 则消耗了 $0.002 \text{ mol H}_2\text{O}_2$, 0~

6 min 内 H_2O_2 的平均反应速率 $= \frac{0.002 \text{ mol}}{0.010 \text{ L} \times 6 \text{ min}} \approx$

$3.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, A 正确; 随着反应的进行,

H_2O_2 的浓度逐渐减小, 反应速率逐渐减慢, 故 6~10 min

内的平均反应速率小于 0~6 min 内的平均反应速率, B 正

确; 反应至 6 min 时, 消耗了 $0.002 \text{ mol H}_2\text{O}_2$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) =$

$\frac{0.010 \text{ L} \times 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.002 \text{ mol}}{0.010 \text{ L}} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C

错误; 反应至 6 min 时 H_2O_2 的分解率 $= \frac{0.002 \text{ mol}}{0.004 \text{ mol}} \times$

$100\% = 50\%$, D 正确。

7. A 根据题意, 该反应可列出如下三段式:

	$\text{X}(\text{g}) + 3\text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$		
$n(\text{始})/\text{mol}$:	1	3	0
$n(\text{转})/\text{mol}$:	0.2	0.6	0.4
10 min/mol:	0.8	2.4	0.4

在恒温恒容的容器中, 容器内总压强和气体的总物质的

量成正比, 刚开始气体的总物质的量为 4 mol, 10 min 时

气体的总物质的量为 3.6 mol, 则 10 min 时, 容器内的

压强是反应前的 0.9 倍, A 正确; 10 min 时, $\alpha(\text{X}) =$

$\frac{0.2 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 20\%$, B 错误; 10 min 内, $v(\text{Y}) =$

$\frac{0.6 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 10 \text{ min}} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, C 错误; 反应物

的浓度越大, 反应速率也越大, 10 min 时 Y 反应了

0.6 mol, 则 5 min 时, Y 的转化量大于 0.3 mol, 即 X 的

转化量大于 0.1 mol, 所以前 5 min 内, X 和 Y 反应放出的

热量大于 $0.1a \text{ kJ}$, D 错误。

8. B 曲线的斜率反映了该反应的反应速率, 斜率越大, 其反应速率越大, 根据图像可知, 斜率最大的时间段是 $t_1 \sim t_2$ 。故选 B。

9. C 将所有选项的反应速率换算为 CO_2 的反应速率来比较, 注意统一单位。① $v(\text{CO}_2) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、

② $v(\text{CO}_2) = \frac{1}{4} v(\text{H}_2) = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、

③ $v(\text{CO}_2) = v(\text{CH}_4) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} =$

$12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、④ $v(\text{CO}_2) = \frac{1}{2} v(\text{H}_2\text{O}) =$

$0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。故反应速

率关系为③>④>②>①。故选 C。

方法技巧 比较化学反应速率大小的方法

比较化学反应速率大小时,可以把不同反应物、生成物表示的反应速率用同一反应物或生成物表示,其中最简单的方法是将各物质的反应速率除以其在化学方程式中的化学计量数,并将单位统一,然后比较所得结果的大小,得到的结果越大,则化学反应速率越大。

10. D B为固体,不能用B的浓度变化表示该反应的反应速率,A错误;恒容密闭容器中,向容器中再加入1 mol He,反应物、生成物的浓度不变,则反应速率不变,B错误;反应5 min时,测得D的浓度为 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,D的物质的量 $=0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \text{ L} = 1.5 \text{ mol}$,C错误;反应5 min时,C表示的平均反应速率 $v(\text{C}) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,D表示的平均反应速率 $v(\text{D}) = \frac{0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{5 \text{ min}} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,根据化学计量数之比等于化学反应速率之比,则 $0.3 : 0.15 = x : 2$,解得 $x = 4$,D正确。

11. C 由表知,0~30 min内,反应①中,消耗2 mol CO,则同时消耗6 mol H₂,反应②中,消耗1 mol CO₂,则同时消耗4 mol H₂,两反应共消耗10 mol H₂,故剩余 $(40 - 10) \text{ mol}$ H₂,即 $a = 30$,0~70 min内,反应①消耗3 mol CO,生成3 mol H₂O,由于共生成6 mol H₂O,则反应②中生成3 mol H₂O,消耗1.5 mol CO₂,故 $b = 3 - 1.5 = 1.5$,A正确;结合以上分析,0~70 min内,反应①中消耗9 mol H₂,产生3 mol CH₄,反应②中消耗6 mol H₂,产生1.5 mol CH₄,则 $c = 40 - 9 - 6 = 25$, $d = 3 + 1.5 = 4.5$,B正确;前30 min内,反应①的平均反应速率 $v(\text{CH}_4) = v(\text{CO}) = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 30 \text{ min}} \approx 0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,C错误;后40 min内,反应②的平均反应速率 $v(\text{H}_2) = 4v(\text{CO}_2) = 4 \times \frac{2 \text{ mol} - 1.5 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 40 \text{ min}} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,D正确。

12. B 由②③组实验数据可知,当 $c(\text{Br}_2) = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{HBr}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{H}_2)$ 由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,③中H₂的浓度是②中的2倍,化学反应速率由 $8v$ 变为 $16v$,则 $\alpha = 1$,由第①②组实验数据可知,当 $c(\text{H}_2) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{HBr}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{Br}_2)$ 由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,②中Br₂的浓度是①中的4倍,化学反应速率由 v 变为 $8v$,则 $\beta = 1.5$,A正确;将①④组数据带入速率方程可得, $v_1 = kc(\text{H}_2)c^{1.5}(\text{Br}_2)c^{-1}(\text{HBr}) = k \times 0.1 \times 0.1^{1.5} \times 2^{-1} = v$, $v_4 = kc(\text{H}_2)c^{1.5}(\text{Br}_2)c^{-1}(\text{HBr}) = k \times 0.2 \times 0.1^{1.5} \times x^{-1} = 4v$,解得 $x = 1$,B错误;根据速率方程可知, $c(\text{Br}_2)$ 的幂最大,因此反应体系的3种物质中,Br₂(g)的浓度对反应速率影响最大,C正确;若 $c(\text{H}_2)$ 、 $c(\text{HBr})$ 减小的倍数相同,则反应速率不变,若二者减小的倍数不同,反

应速率可能增大,也可能减小,D正确。

限时小练5 影响化学反应速率的因素 活化能

1. C 由流程可知,使用连二硫酸钠作还原剂后,染料制备的时间缩短,反应速率加快,A正确;催化剂可以改变反应历程,降低化学反应的活化能,增大活化分子百分数,故催化剂能够大幅度加快化学反应速率,B正确;加热煮沸会导致温度过高,使淀粉酶失去活性,C错误;升高温度可以增大活化分子百分数,从而加快反应速率,D正确。

2. D 两个装置中的变量是温度,所以该实验探究的是温度对化学反应速率的影响,A正确;探究温度对反应速率的影响,其他实验条件应相同,故要控制MnO₂的质量、颗粒大小相同,B正确;H₂O₂的浓度大,反应速率过快,不易控制,所以实验中H₂O₂的浓度不宜过大,C正确;温度相同时,若用FeCl₃代替MnO₂,由于改变了催化剂,则反应速率不相同,D错误。

3. B 加入少量NaOH固体,NaOH会和硫酸反应生成水,消耗溶液中的H⁺,反应速率减小,生成H₂的物质的量减小,A不符合题意;加入适量ZnSO₄溶液,溶液体积增大,H⁺的浓度减小,反应速率减小,但H⁺的物质的量不变,生成H₂的物质的量不变,B符合题意;适量减少锌(反应完仍然有剩余),锌为固体,对反应速率和生成H₂的物质的量均无影响,C不符合题意;加入适量的NaNO₃溶液,在酸性条件下,NO₃⁻具有强氧化性,和Zn反应不生成H₂,所以会影响生成H₂的物质的量,D不符合题意。

4. A 水中的H比乙醇中羟基上的H活泼,相同形状、大小的钠粒与水反应速率大于乙醇,说明物质性质决定化学反应速率快慢,A正确;浓硫酸、稀硫酸由于浓度不同,二者氧化性不同,常温下与铝片发生的反应不同,不能比较二者反应速率大小,B错误;S在O₂中燃烧比在空气中燃烧剧烈,但燃烧都生成SO₂,C错误;空气中的O₂和纯氧中的O₂化学性质相同,铁丝在空气中不能燃烧,在纯氧中能燃烧,是因为O₂浓度不同,D错误。

5. B 硝酸和锌反应不生成H₂,D不符合题意;锌的活动性比铁的强,所以在其他条件相同的情况下,锌与酸的反应速率比铁快,因此生成H₂的速率B>A。在相同的条件下,H⁺的浓度越大,化学反应速率越快,因此生成H₂的速率B>C。故选B。

6. D 第二步反应不影响总反应达到平衡所用的时间,说明第二步反应为快反应,则第一步反应为慢反应,由于反应速率很快,故增大CO的浓度对于总反应来讲,反应速率变化不大,总反应速率由第一步反应(慢反应)决定,D错误。

7. C 总反应的反应速率主要取决于慢反应,所以该反应

的速率主要取决于②的快慢,A 错误;NOBr₂ 是反应过程中的中间产物,不是该反应的催化剂,B 错误;由于该反应为放热反应,说明反应物总能量高于生成物总能量,故正反应的活化能比逆反应的活化能小 $a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,C 正确;增大 Br₂(g) 浓度,活化分子百分数不变,但单位体积内的活化分子数目增多了,所以能加快反应速率,D 错误。

8. C 由题目信息可知,NaClO₂ 在酸性溶液中生成 HClO₂,生成的 HClO₂ 在刚加入硫酸时分解速率缓慢,随后突然反应加快,这说明分解生成的产物中某种物质起到了催化剂的作用,并且该物质反应前不存在。故选 C。

9. A 根据盖斯定律,(总反应-反应②)× $\frac{1}{2}$ 可得,反应① $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H_1 = (\Delta H - \Delta H_2) \times \frac{1}{2} = [(-198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-246 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] \times \frac{1}{2} = +24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,A 正确;由图可知,V₂O₅ 催化时,反应②的活化能大于反应①的活化能,活化能越大,反应速率越慢,则反应②的速率小于反应①的,B 错误;保持其他条件不变,升高温度,活化分子百分数增大,C 错误;O₂ 所处的温度和压强未知,无法计算 22.4 L O₂ 的物质的量,从而无法计算转移电子的数目,D 错误。

10. B 根据图可知,生成物的总能量低于反应物的总能量,因此该反应为放热反应,即 $\Delta H < 0$,A 正确;升高温度,化学反应速率增大,但不能改变反应的活化能,B 错误;增大反应物 Cl₂ 的浓度,可增大化学反应速率,但不能改变反应的始态和终态,即不影响反应焓变 ΔH ,C 正确;由图可知,第一步反应的活化能大于第二步反应的,活化能越大,反应速率越小,因此第一步反应的速率小于第二步反应的,D 正确。

11. C 由图可知,催化剂表面上 *CH₄ 的能量(-0.61 eV) 小于 CH₄(g) 的能量(-0.42 eV),则 CH₄ 脱附需要吸收能量,A 正确;该历程中 *CH₄ → CH₄ 的能垒最小,则最小能垒为 $E_{\text{正}} = (-0.42 \text{ eV}) - (-0.61 \text{ eV}) = 0.19 \text{ eV}$,B 正确;能垒越大,反应速率越小,决速步为能垒最大的反应,由图可知,该历程中 *HCO₃ → *HCOO 的能垒最大,则决速步骤为 *HCO₃ → *HCOO,C 错误;工业生产中将催化剂处理成纳米级颗粒,可以增大与反应物的接触面积,有利于提高反应速率,D 正确。

12. C La₂O₃ 为催化剂,La₂O₂CO₃ 为中间产物,A 错误;CO₂ 不带电,呈电中性,B 错误;H₂ → 2H· 断裂化学键,吸收能量 $\Delta H > 0$,C 正确;催化剂不能改变反应的焓变,D 错误。

13. (1) 其他条件相同时,增大 KMnO₄ 浓度,反应速率增大 (2) 0.015 (3) ① MnSO₄ ② 与实验 1 比较,实验 4 溶液褪色所用时间小于 4.0 min (4) a c

【解析】(1) 由表格数据可知,实验中草酸溶液和稀硫酸的浓度不变,KMnO₄ 溶液的浓度不同,KMnO₄ 溶液的浓度越大,室温下溶液颜色褪至无色所需时间越少,说明反应速率越快。

(2) 由表格数据可知,4 min 时,3.0 mL 0.2 mol · L⁻¹ KMnO₄ 溶液在酸性条件下与草酸溶液完全反应,则 4 min 内,用 KMnO₄ 溶液表示的反应速率 = $\frac{0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.003 \text{ L}}{0.01 \text{ L} \times 4 \text{ min}} = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3) ① 由题意可知,实验 4 的目的是探究反应生成的 Mn²⁺ 对反应是否有催化作用,由控制变量法可知,向试管中加入的少量固体为 MnSO₄。② 若提出的假设成立,与实验 1 相比,实验 4 的反应速率更快,室温下溶液颜色褪至无色所需时间更短,故所用时间应该小于 4.0 min。

(4) 浓度增大,反应速率加快的原因是反应物浓度增大,单位体积内活化分子数增多,单位时间内有效碰撞次数增加,反应速率加快,a 符合题意;催化剂使反应速率加快的原因是催化剂降低了反应的活化能,提高了活化分子的数目和活化分子百分数,单位时间内有效碰撞次数增加,反应速率加快,c 符合题意。

第二节 化学平衡

限时小练 6 化学平衡状态

1. D 在一密闭容器中进行反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2\text{NH}_3(\text{g})$, 反应过程中某一时刻 N₂、H₂、NH₃ 的浓度分别为 0.1 mol · L⁻¹、0.3 mol · L⁻¹、0.3 mol · L⁻¹,若正反应进行彻底,N₂、H₂、NH₃ 的浓度应分别为 0 mol · L⁻¹、0 mol · L⁻¹、0.5 mol · L⁻¹,若逆反应进行彻底,N₂、H₂、NH₃ 的浓度分别为 0.25 mol · L⁻¹、0.75 mol · L⁻¹、0 mol · L⁻¹。该反应为可逆反应,故各物质浓度范围为 $0 < c(\text{N}_2) < 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0 < c(\text{H}_2) < 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0 < c(\text{NH}_3) < 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,A 不符合题意;若 N₂ 浓度为 0.15 mol · L⁻¹,由化学方程式中化学计量数关系可知,H₂ 浓度为 0.45 mol · L⁻¹,B 不符合题意; $0 < c(\text{NH}_3) < 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,C 不符合题意;若 NH₃ 浓度为 0.2 mol · L⁻¹,由化学方程式中化学计量数关系可知,H₂ 浓度为 0.45 mol · L⁻¹,D 符合题意。

2. D 同一反应中,反应速率之比等于化学计量数之比,平衡时, $v_{\text{正}}(\text{NO}) = v_{\text{逆}}(\text{NO})$,故 $4v_{\text{正}}(\text{O}_2) = 5v_{\text{逆}}(\text{NO})$,A 错误;0 ~ 2 min 内,平均反应速率 $v(\text{NH}_3) = \frac{0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ min}} = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $v(\text{NH}_3) = v(\text{NO}) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,随着反应进行,气体浓

度减小,反应速率减慢,则2 min末用NO表示的反应速率小于 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,B错误;容器容积不变,气体总质量不变,所以混合气体的密度始终不变,C错误;该反应为气体分子数增大的反应,容器容积不变,温度不变,混合气体的压强是变量,当混合气体的压强不变时,说明反应达到平衡状态,D正确。

3. B 化学反应正向建立平衡时,平衡建立过程中 $v_{\text{正}}$ 始终大于 $v_{\text{逆}}$,化学反应逆向建立平衡时,平衡建立过程中 $v_{\text{正}}$ 始终小于 $v_{\text{逆}}$,A错误;化学反应进行至该条件下的最大限度时,即反应达到平衡状态,B正确;在容器中只加入HI,反应可以逆向建立平衡,C错误;化学平衡是一种动态平衡,反应达到平衡状态时,正、逆反应速率相等,反应仍在进行,并保持各组分浓度恒定,D错误。

4. C 达到化学平衡状态时,正、逆反应速率相等,但都不等于零,A不符合题意;达到化学平衡状态时, CO 、 H_2S 、 COS 、 H_2 的浓度不再改变,但不一定相等,即 CO 、 H_2S 、 COS 、 H_2 的浓度相等不一定达到化学平衡状态,B不符合题意; CO 、 H_2S 、 COS 、 H_2 在容器中共存,只能说明该反应是可逆反应,不能说明已经达到化学平衡状态,D不符合题意。

5. B 该反应是气体分子数不变的反应,则反应过程中压强始终不变,故体系压强保持不变,不能说明反应达到平衡状态,A不符合题意;混合气体颜色由 NO_2 的浓度决定,故当 NO_2 的浓度保持不变时,反应达到平衡状态,B符合题意; SO_3 和 NO 为生成物,其化学计量数之比为1:1,反应过程中体积之比始终是1:1,不可以作为判断平衡的标志,C不符合题意;消耗1 mol SO_3 表示逆反应,而生成1 mol NO_2 也表示逆反应,无法判断反应是否达到平衡状态,D不符合题意。

6. B 反应过程中,混合气体的总质量不变,体积不变,故混合气体的密度不再改变不能作为判断反应是否达到平衡状态的依据,③不符合题意; NO_2 、 NO 、 O_2 的物质的量浓度之比为2:2:1,气体的物质的量浓度不一定保持不变,所以不能作为判断反应是否达到平衡状态的依据,⑤不符合题意。①②④符合题意,故选B。

方法技巧 化学平衡的标志

(1) 正、逆反应速率相等。

① 对于同一物质而言,该物质的生成速率等于其消耗速率。② 对于不同物质而言,速率之比等于化学方程式中的化学计量数之比,但必须是不同方向的速率。

(2) 变量不变。

① 混合气体的总物质的量;② 各物质的物质的量浓度;③ 容器内气体的压强;④ 混合气体的密度。

7. B 单位时间内消耗1 mol H_2O ,表示的是正反应速率,生成1 mol H_2 ,表示的也是正反应速率,无法说明反应达到平衡状态,A不符合题意;在恒容密闭容器中,混

合气体的质量和体积始终不变,则混合气体的密度始终不变,所以反应容器内的气体密度不再发生变化不能说明反应达到平衡状态,C不符合题意;该反应是气体总物质的量不变的可逆反应,根据 $M = \frac{m}{n}$,混合气体的平均相对分子质量始终不发生变化,所以平均相对分子质量不变不能说明反应达到平衡状态,D不符合题意。

8. C 恒温恒容条件下,该反应的反应物和生成物都是气体,反应前后气体的质量和体积始终不变,混合气体的密度始终不变,不能说明反应达到平衡状态,A不符合题意;该反应中只有生成物是气体,二者的物质的量之比为定值, NH_3 在混合气体中的百分含量始终不变,不能说明反应达到平衡状态,B不符合题意;恒温恒容条件下,随着反应的进行,HI的分压在不断变化,当HI的分压不变时,说明平衡不再移动,反应达到平衡状态,C符合题意;在任何时刻,物质反应时转化浓度关系为 $c(\text{NO}_2) = 2c(\text{N}_2\text{O}_4)$,但反应达到平衡时是否存在该浓度关系,与反应物的初始浓度及反应条件有关,D不符合题意。

9. D 由图可知, $v(\text{正})$ 随时间先增大再减小,因为随着反应进行,反应物的浓度逐渐降低,反应速率应该减小,但此时 $v(\text{正})$ 却增大,说明此时温度对反应速率的影响是主要的,由于反应在绝热恒容密闭容器中进行,则该反应只能是放热反应,从而导致容器内温度升高,反应速率增大。化学平衡状态的标志是正反应速率等于逆反应速率,c点对应的正反应速率还在改变,故反应未达到平衡状态,即 $v(\text{正}) \neq v(\text{逆})$,A错误;该反应为放热反应,即反应物的总能量高于生成物的总能量,B错误;反应物浓度随时间不断减小, SO_2 浓度为a点>b点,C错误;该反应是气体体积不变的放热反应,在绝热恒容密闭容器中,当温度不再变化时,体系压强不再变化,说明反应达到平衡状态,D正确。

10. B 该反应是反应前后气体分子总数不变的反应,故气体的物质的量一直为17 mol,A正确;通入CO后,正反应速率瞬间增大,然后正反应速率逐渐减小,B错误; COS 和 H_2 的化学计量数相等,故平衡后 COS 和 H_2 的物质的量相等,当 COS 和 H_2 的物质的量不变时,反应达到平衡,C正确; CO 的转化率 $= \frac{2 \text{ mol}}{10 \text{ mol}} \times 100\% = 20\%$,D正确。

11. B 已知D的平衡浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,列三段式:

$2\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$				
$c(\text{始})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$:	4	3	0	0
$c(\text{转})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$:	1	1.5	2	0.5
$c(\text{平})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$:	3	1.5	2	0.5

$v(\text{C}) = \frac{2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ s}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,A正确;C的平衡浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,B错误;A的转化率 =

$\frac{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 25\%$, C 正确; B 的平衡浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

12. A N_2O_4 和 NO_2 之间存在转化关系:



$n(\text{始})/\text{mol}$: 0.5 0
 $n(\text{变})/\text{mol}$: 0.05 0.02×5
 $2 \text{ s 时}/\text{mol}$: 0.45 0.1

$v(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{0.05 \text{ mol}}{2 \text{ s} \times 5 \text{ L}} = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, A 错误;
 2 s 时气体总的物质的量 $= 0.45 \text{ mol} + 0.1 \text{ mol} = 0.55 \text{ mol}$, 恒温恒容条件下, 压强之比等于气体物质的量之比, 则 2 s 时容器内的压强与开始时容器内的压强之比 $= 0.55 : 0.5 = 11 : 10$, B 正确; 反应达到平衡状态时, 设有 $x \text{ mol}$ N_2O_4 参与反应, 列三段式分析:



$n(\text{始})/\text{mol}$: 0.5 0
 $n(\text{变})/\text{mol}$: x $2x$
 $n(\text{平})/\text{mol}$: $0.5 - x$ $2x$

达到平衡状态时, 气体总的物质的量 $= 0.5 \text{ mol} - x \text{ mol} + 2x \text{ mol} = (0.5 + x) \text{ mol}$, 平衡时容器内压强为开始时的 1.6 倍, 则 $\frac{(0.5 + x) \text{ mol}}{0.5 \text{ mol}} = 1.6$, 解得 $x = 0.3$, 平衡时, N_2O_4 的物质的量为 0.2 mol , C 正确; 平衡时, N_2O_4 的转化率 $= \frac{0.3 \text{ mol}}{0.5 \text{ mol}} \times 100\% = 60\%$, D 正确。

13. (1) $3\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$ (2) AC (3) 10%

【解析】(1) 由图可知, X 和 Y 为反应物, Z 为生成物, 反应达到平衡时, 反应的 Y、X、Z 的物质的量分别为 0.2 mol 、 0.6 mol 、 0.4 mol , 则三者的化学计量数之比为 $1 : 3 : 2$, 该反应的化学方程式是 $3\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$ 。
 (2) 反应过程中, Y 的物质的量不断减小, 当 Y 的体积分数在混合气体中保持不变时, 说明平衡不再移动, 反应达到平衡状态, A 正确; 反应速率之比等于化学计量数之比, 则 $3v_{\text{正}}(\text{X}) = 2v_{\text{逆}}(\text{Z})$ 时, 正、逆反应速率不相等, 反应没有达到平衡状态, 当 $2v_{\text{正}}(\text{X}) = 3v_{\text{逆}}(\text{Z})$ 时, 才能说明反应达到平衡状态, B 错误; 反应为气体分子数改变的反应, 容器内气体压强保持不变时, 反应达到平衡状态, C 正确; 容器容积和气体质量始终不变, 则混合气体的密度保持不变, 不能说明反应达到平衡状态, D 错误; 生成 1 mol Y 的同时消耗 2 mol Z, 描述的都是逆反应方向, 不能确定是否达到平衡状态, E 错误。

(3) 由图可知, 2 min 时 Y 的物质的量为 0.9 mol , 则 Y 的转化率 $= \frac{(1 - 0.9) \text{ mol}}{1.0 \text{ mol}} \times 100\% = 10\%$ 。

限时小练 7 化学平衡常数及计算

1. B 当可逆反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\Delta} 2\text{SO}_3(\text{g})$ 达

到平衡状态时, 恒温恒容时向容器中充入一定量的 O_2 , O_2 的浓度增大, 平衡正向移动, SO_2 的转化率增大, O_2 的转化率减小, Q 减小, 平衡常数 K 是温度的函数, 温度不变, 平衡常数 K 不发生改变, A 错误, B 正确; 平衡常数越大, 说明反应正向进行的程度越大, 与反应速率无关, C 错误; 化学计量数变为 2 倍, 则 ΔH 变为原来的 2 倍, 但是 K 变为原来的平方, D 错误。

2. D 根据物质的量的变化量之比等于化学计量数之比可知, 反应达到平衡时, CO、NO 的转化量相等, 但 CO、NO 的转化率是否相等, 取决于 CO、NO 的起始量是否相等, A 错误; 化学平衡常数的表达式为 $K = \frac{c^2(\text{CO}_2) \cdot c(\text{N}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{CO})}$, B 错误; 化学平衡常数是表明化学反应限度的一个特征值, 其大小与反应速率的快慢无关, C 错误; 加入催化剂, 能够降低反应所需要的活化能, 活化分子增加, 故反应物的活化分子百分数增大, 有效碰撞次数增多, 反应速率增大, D 正确。

3. D 在相同温度下, 对同一可逆反应, 其正、逆反应的反应热的数值相等, 符号相反, 正反应和逆反应的化学平衡常数互为倒数, 故反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 的反应热为 $-\Delta H$, 化学平衡常数为 $\frac{1}{K}$; 同一反应中, 若化学计量数变为原来的 n 倍, 则反应热的数值变为原来的 n 倍, 平衡常数变为原来的 n 次幂, 故相同温度时反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g})$ 的反应热为 $-2\Delta H$, 化学平衡常数 $= \left(\frac{1}{K}\right)^2 = \frac{1}{K^2}$ 。故选 D。

4. A 要判断 NO、 H_2O 、 CO_2 这三种化合物分解放氧的倾向大小, 则必须比较各个分解放氧反应的平衡常数的大小, 平衡常数越大, 表示反应进行得越彻底。由正、逆反应的平衡常数互为倒数知, 常温下, NO、 H_2O 、 CO_2 分解放氧反应的平衡常数依次为 1×10^{30} 、 5×10^{-82} 、 4×10^{-92} , 即 NO 分解放氧的倾向最大。故选 A。

5. C 该反应是羧基与羟基发生酯化反应生成酯基和水, 酯化反应属于取代反应, 故该反应属于取代反应, 在反应过程中涉及的官能团有羟基、羧基、酯基 3 种, A 正确; 随着反应的进行, 正反应速率逐渐减小, 逆反应速率逐渐增大, 在反应达到平衡前, 正反应速率大于逆反应速率, 由表格数据可知, 220 min 时反应还未达到平衡, 反应在正向进行, 故 21 min 时的逆反应速率小于 50 min 时的正反应速率, B 正确; 假设 γ -羟基丁酸的平衡转化率为 α , 反应的平衡常数 $K = \frac{c(\gamma\text{-丁内酯})}{c(\gamma\text{-羟基丁酸})} =$

$\frac{0.180\alpha}{0.180 - 0.180\alpha} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$, 温度不变, 化学平衡常数不变, 若将 γ -羟基丁酸的初始浓度降低, 体系中水含量增多, 化学平衡不移动, γ -羟基丁酸的平衡转化率不变, C 错

误;根据表格数据可知,反应达到平衡时 $c(\gamma\text{-丁内酯})=0.132\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\gamma\text{-羟基丁酸})=0.180\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}-0.132\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}=0.048\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,则该反应的平衡常数 $K=\frac{c(\gamma\text{-丁内酯})}{c(\gamma\text{-羟基丁酸})}=\frac{0.132\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0.048\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}=2.75$,D正确。

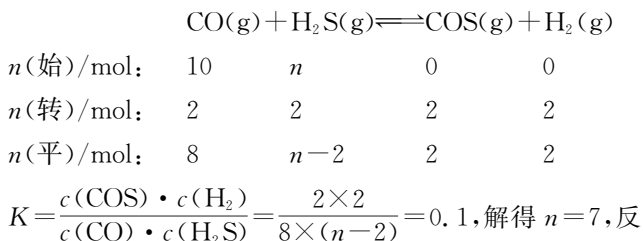
6. C 达到平衡时, $c(\text{H}_2)=0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,由反应②可知,反应②消耗的 $c(\text{HI})=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,则反应①生成的 $c_{\text{总}}(\text{HI})=4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}+1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}=5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应①生成的 $c(\text{NH}_3)=c_{\text{总}}(\text{HI})=5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应①的平衡常数为 $K=c(\text{NH}_3)\cdot c(\text{HI})=5\times 4=20$ 。故选C。

7. D 平衡时, $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$,即 $k_{\text{正}}\cdot c_{\text{顺}}=k_{\text{逆}}\cdot c_{\text{反}}$,则 $K=\frac{c_{\text{反}}}{c_{\text{顺}}}=\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$,A错误;由题意知, $k_{\text{正}}$ 和 $k_{\text{逆}}$ 受温度和催化剂影响,K只受温度的影响,则正、逆反应速率常数改变,可能是受催化剂影响,平衡常数不一定发生变化,B错误;若升高温度,平衡逆向移动,则正反应为放热反应,正反应的活化能低于逆反应的活化能,C错误;催化剂可以改变反应速率但不影响平衡,说明催化剂能同等程度改变 $k_{\text{正}}$ 和 $k_{\text{逆}}$,D正确。

8. D $2\text{NO}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的正反应是气体分子数减小的反应,由图可知,相同温度下,压强越大,NO的平衡转化率越大,故 $p_1<p_2$,A正确;由图可知,压强一定的情况下,温度越高,NO的平衡转化率越小,说明升高温度,平衡逆向移动,故正反应为放热反应,该反应的 $\Delta H<0$,B正确;平衡常数是温度的函数,温度不变,平衡常数不变,A、B两点温度相同,故 $K(\text{A})=K(\text{B})$,C正确;其他条件不变,通入一定量的NO,平衡正向移动,但NO转化率减小,因此转化率不可能从A点到B点,D错误。

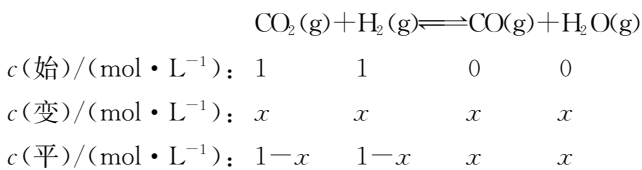
9. C 该反应为气体分子数减小的反应,增大压强,平衡正向移动, NH_3 的平衡转化率增大, $\Delta H<0$,该反应为放热反应,升高温度,平衡逆向移动, NH_3 的平衡转化率减小,故X表示压强、Y表示温度,A错误;升高温度,平衡逆向移动, NH_3 的平衡转化率减小,故 $Y_1<Y_2$,B错误;a、b、c三点中,b点温度最高、压强最大,则反应速率最大,C正确;a、c两点温度不同,平衡常数不相等,D错误。

10. A 升高温度, H_2S 的浓度增大,平衡逆向移动,则该反应是放热反应,A正确;未给出恒容密闭容器的容积,无法计算 H_2 的浓度,B错误;设反应前 H_2S 的物质的量为 $n\text{ mol}$,利用三段式法计算:



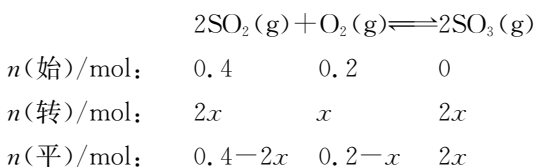
应前 H_2S 的物质的量为 7 mol ,C错误;由于反应前 CO 、 H_2S 的物质的量分别为 10 mol 、 7 mol ,二者化学计量数相等,反应消耗的物质的量相等,故二者的转化率一定不等,D错误。

11. C 由表中数据可知,升高温度,K值增大,平衡正向移动,则此反应的正反应为吸热反应,A错误;该反应为反应前后气体物质的量不变的反应,则恒温条件下,容器中的压强始终不变,B错误; $830\text{ }^\circ\text{C}$ 时,化学平衡常数等于1,则平衡时, $c(\text{CO}_2)\cdot c(\text{H}_2)=c(\text{CO})\cdot c(\text{H}_2\text{O})$,由于反应物 CO_2 与 H_2 按1:1投料,假设 CO_2 与 H_2 初始各加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,转化量为 $x\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,可列出以下三段式:



由题意可知, $(1-x)(1-x)=x^2$,解得 $x=0.5$,则平衡时, H_2 的转化率 $=\frac{0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}\times 100\%=50\%$,C正确;该反应的化学平衡常数越大,则反应正向进行的程度越大,反应物的转化率越高,D错误。

12. C 该反应是一个恒容条件下的化学反应,反应前后气体物质的量不相等,故压强不变,说明气体总量不变,该反应达到了化学平衡状态,A正确;设参加反应的 O_2 的物质的量为 $x\text{ mol}$,可列出以下三段式:



由题意可知, $\frac{(0.4-2x)+(0.2-x)+2x}{0.6}=\frac{7}{10}$,解得

$$x=0.18, \text{SO}_2 \text{ 转化率}=\frac{2\times 0.18\text{ mol}}{0.4\text{ mol}}\times 100\%=90\%, \text{B}$$

正确;参与反应的 SO_2 有 0.36 mol ,根据热化学方程式可知,放热 $=\frac{196\text{ kJ}}{2\text{ mol}}\times 0.36\text{ mol}=35.28\text{ kJ}$,C错误;此温

度下,该反应达到平衡状态时, $c(\text{SO}_2)=\frac{(0.4-2\times 0.18)\text{ mol}}{5\text{ L}}=0.008\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{O}_2)=\frac{(0.2-0.18)\text{ mol}}{5\text{ L}}=0.004\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{SO}_3)=\frac{2\times 0.18\text{ mol}}{5\text{ L}}=0.072\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,则该反应的平衡常数

$$K=\frac{c^2(\text{SO}_3)}{c^2(\text{SO}_2)\cdot c(\text{O}_2)}=\frac{0.072^2}{0.008^2\times 0.004}=20\ 250, \text{D正确。}$$

13. D 由表格数据可知,反应达到平衡时, $n(\text{CO})=0.8\text{ mol}$,则 $c(\text{CO})=0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。列三段式分析:



$c(\text{始})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$:	0.8	0.8	0	0
$c(\text{转})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$:	0.4	0.4	0.2	0.4
$c(\text{平})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$:	0.4	0.4	0.2	0.4

该温度下,反应的平衡常数 $K = \frac{0.4^2 \times 0.2}{0.4^2 \times 0.4^2} = 1.25$, A

正确;反应速率之比等于化学计量数之比,则反应在前

10 s 的平均速率 $v(\text{CO}_2) = v(\text{CO}) = \frac{(1.6 - 0.9) \text{ mol}}{2.0 \text{ L} \times 10 \text{ s}} =$

$0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, B 正确;该温度平衡时 $c(\text{CO}) =$

$\frac{0.8 \text{ mol}}{2.0 \text{ L}} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,保持其他条件不变,升高温度,

再次达到平衡时 $c(\text{CO}) = 0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,说明 CO 的浓

度减小,平衡正向移动,说明正反应为吸热反应,则正反

应的 $\Delta H > 0$, C 正确;相同温度下,起始时向容器中充入

1.6 mol CO、1.6 mol NO、0.8 mol N_2 、1.6 mol CO_2 ,

$Q = \frac{0.8^2 \times 0.4}{0.8^2 \times 0.8^2} = 0.625 < K$,平衡正向移动,此时 $v_{\text{正}} >$

$v_{\text{逆}}$, D 错误。

14. (1) ① $<$ ② $K_A = K_B > K_C$ ③ bcd

(2) ① 25% 减小 增大 ② $>$

【解析】(1) ① 反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 是

气体体积减小的反应,在温度相同时,增大压强,平衡正

向移动,CO 的平衡转化率增大,结合图可知, $p_2 > p_1$ 。

② 由图可知,压强一定时,温度升高,CO 的平衡转化率

减小,说明平衡逆向移动,则正反应的 $\Delta H < 0$,所以随着

温度升高,该反应的平衡常数减小,则 A、B、C 三点的平

衡常数的大小关系是 $K_A = K_B > K_C$ 。③ 当 $v_{\text{正}}(\text{H}_2) =$

$2v_{\text{逆}}(\text{CH}_3\text{OH})$ 时,该反应正、逆反应速率相等,反应达到

平衡, a 错误;反应过程中, CH_3OH 的体积分数逐渐增

大,当 CH_3OH 的体积分数不再改变时,说明该反应正、

逆反应速率相等,反应达到平衡, b 正确;该反应过程中

气体总质量不变,总物质的量改变,则混合气体的平均

摩尔质量发生改变,当混合气体的平均摩尔质量不变

时,说明反应达到平衡,此时 CO 的转化率为 25%。

平衡后再充入 1 mol CO 后平衡正向移

动,但 CO 的转化率减小; $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{CH}_3\text{OH})} =$

$\frac{c(\text{CO}) \cdot c^2(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c^2(\text{H}_2)} = \frac{1}{K \cdot c^2(\text{H}_2)}$,充入 1.0 mol CO,

平衡正向移动, $c(\text{H}_2)$ 减小,温度不变, K 不变,则

$\frac{c(\text{CO})}{c(\text{CH}_3\text{OH})}$ 增大。② 由①的分析可知,该温度下,平衡

常数 $K = \frac{0.075}{0.075 \times 0.05^2} = 400$,若以不同比例投料,测得

某时刻 CO 为 0.1 mol、 H_2 为 0.2 mol、 CH_3OH 为

0.2 mol,则 $Q = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH})}{c(\text{CO}) \cdot c^2(\text{H}_2)} = \frac{0.1}{0.05 \times 0.1^2} = 200 <$

K ,此时平衡正向移动, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ 。

限时小练 8 影响化学平衡的因素

1. A 铁钉放入冷的浓硝酸中会发生钝化,表面生成的

致密氧化膜阻止反应进行,但加热后铁表面的氧化物薄

膜溶解,且在加热条件下铁和浓硝酸发生氧化还原反应

生成红棕色的 NO_2 ,与平衡移动无关, A 符合题意;可逆

反应 $\text{Na} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{K}$,选取合适的温度,使 K 变

成蒸气从体系逸出,生成物浓度减小,平衡正向移动, B

不符合题意;雪碧中存在溶解平衡: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$

H_2CO_3 ,打开雪碧的瓶盖后,压强减小,反应平衡向生成

CO_2 的方向移动,有大量气泡冒出,能用平衡移动原理

解释, C 不符合题意; CuCl_2 溶液中存在平衡:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (蓝色) + $4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CuCl}_4]^{2-}$ (黄色) +

$4\text{H}_2\text{O}$,该反应为吸热反应,加热,平衡正向移动,溶液由

蓝色变为黄色, D 不符合题意。

2. A 增大水蒸气的浓度,化学平衡正向移动, CO 的转

化率增大, A 符合题意;正反应为放热反应,升高温度,

化学平衡逆向移动, CO 的转化率降低, B 不符合题意;

增大 CO 的浓度,化学平衡正向移动,但 CO 的转化率降

低, C 不符合题意;该反应前后气体的体积不变,增大压

3. B 该可逆反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{H}_2)}$,因平衡常

数 K 只与温度有关,混合气体中 H_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的体积分

数不变, A 错误;平衡常数 $K = \frac{c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{H}_2)}$,平衡常数 K 只

与温度有关,则新平衡时 H_2 的转化率不变, B 正确;新

平衡时, H_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的体积分数保持不变,故混合气体

的平均相对分子质量不变, C 错误;由于容器中 H_2 的总

量增加,故新平衡时 $c(\text{H}_2)$ 会增大, D 错误。

4. C 将容器容积增大一倍,若不考虑平衡移动, B 的浓

度应变为原来的 50%,而达到新的平衡时,实际浓度为

原来的 60%,说明减小压强,平衡正向移动, A 错误;减

小压强,平衡正向移动,则 B 的质量分数增大, A 的转化

率增大,B错误,C正确;减小压强,平衡正向移动,说明正反应方向是气体体积增大的方向,则 $a < b$,D错误。

5. D $v(\text{H}_2) = v(\text{H}_2\text{O})$,没有指明是正反应速率还是逆反应速率,无法判断是否达到平衡状态,A错误;该反应是放热反应,升高温度,平衡逆向移动,B错误;催化剂不能提高NO的平衡转化率,只能增大反应速率,缩短达到平衡所需的时间,C错误。

6. B 曲线 $a \rightarrow b$ 段透光率不变,说明 $c(\text{NO}_2)$ 保持不变,故 b 点达到了平衡状态,A正确; a 、 b 两点的透光率相等,说明这两点中 $c(\text{NO}_2)$ 、 $c(\text{N}_2\text{O}_4)$ 分别相等,且保持不变,B错误;由图可知, d 点后透光率逐渐下降,说明 $c(\text{NO}_2)$ 逐渐增大,即平衡逆向移动,则有 $v(\text{正}) < v(\text{逆})$,C正确; c 点降低温度,平衡正向移动, $c(\text{NO}_2)$ 减小,则透光率将增大,D正确。

7. B 平衡常数表达式中,固体和纯液体不代入表达式中,A错误;平衡常数 K 是温度的函数,温度不变,平衡常数不变,B正确;正反应是吸热反应,温度升高,平衡右移,平衡常数 K 增大,C错误;增加 $\text{C}(\text{s})$ 的量,各物质的浓度不变,平衡不移动,D错误。

8. D 在平衡体系 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙色) + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-}$ (黄色) + 2H^+ 中,加入 70% H_2SO_4 溶液, H^+ 浓度增大,平衡逆向移动, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度增大,①中溶液橙色加深,加入 30% NaOH 溶液,消耗 H^+ , H^+ 浓度减小,平衡正向移动,③中溶液变为黄色,A正确;②中溶液变成绿色,说明 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 还原成 Cr^{3+} ,B正确;②是酸性条件,④是碱性条件,酸性条件下 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可氧化乙醇,而碱性条件下不能,说明酸性条件下 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化性强,C正确;若向④溶液中加入 70% H_2SO_4 溶液至过量,溶液呈酸性,酸性条件下 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 会被乙醇还原为 Cr^{3+} ,溶液变成绿色,D错误。

知识归纳 勒夏特列原理的有关应用

(1) 应用:在化学工业和环境保护等领域有十分重要的应用,可以更加科学、有效地调控和利用化学反应。
(2) 适用范围:适用于任何动态平衡体系(如在第三章将学到的电离平衡、沉淀溶解平衡等),非平衡状态不能用此来分析。(3) 平衡移动的结果只能是“减弱”外界条件的改变,但不能完全“消除”这种改变,可概括为“外变大于内变”。

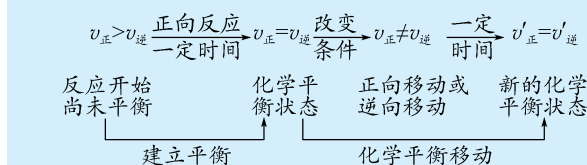
9. B 实验②与实验①相比,增加了 Fe^{3+} 浓度,溶液红色加深,证明增加反应物浓度,平衡发生正向移动,A正确; FeCl_3 溶液和 KSCN 溶液反应的实质是 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$,改变 KCl 的浓度对平衡无影响,B错误;实验④与实验①对比,增加了 SCN^- 浓度,溶液红色加深,证明增加反应物浓度,平衡发生正向移动,C正确;实验⑤在原平衡体系中加入 NaOH 溶液, Fe^{3+} 与之反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 红褐色

沉淀,溶液中 Fe^{3+} 的浓度减小,溶液红色变浅,平衡发生逆向移动,D正确。

10. C $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液应先分别置于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴环境中,再滴入稀硫酸,该操作不合理,A错误; FeCl_3 溶液与 KSCN 溶液反应生成血红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$,反应的离子方程式为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$,向混合溶液中加入少量铁粉, Fe 与 Fe^{3+} 反应生成 Fe^{2+} ,溶液中 Fe^{3+} 浓度减小,平衡逆向移动,血红色溶液颜色变浅,B错误;酸性 KMnO_4 溶液与草酸反应的化学方程式为 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$,由题干信息结合化学方程式可知,两支试管中的酸性 KMnO_4 溶液均能被草酸完全还原,其他条件相同时,加入 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液的试管中,酸性 KMnO_4 溶液褪色更快,说明反应物浓度越大,反应速率越大,C正确;该反应为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,无色的 N_2O_4 转化为红棕色的 NO_2 ,气体的颜色变深,即热水中颜色较深,D错误。

11. D 升高温度,正、逆反应速率均增大,且平衡逆向移动,因此 t_1 时改变的条件是升高温度,A正确;加入高效催化剂,正、逆反应速率同等程度增大,平衡不移动,因此 t_3 时改变的条件是加入高效催化剂,B正确;当温度一定时,增大反应容器容积,使反应组分气体压强减小,平衡逆向移动,正、逆反应速率都会减小,C正确;平衡逆向移动,使 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的体积分数减小,在到达化学平衡的时间段中, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的体积分数最小的一段时间是 $t_5 \sim t_6$,D错误。

知识归纳 条件改变与化学平衡移动的关系



12. B 增大反应物浓度瞬间,正反应速率增大,逆反应速率应不变,图甲改变的条件是增大压强,A错误;由于是同等程度地加快正、逆反应速率,故图乙改变的条件是加入催化剂,B正确;由于 SO_2 的转化率不同,则平衡发生了移动,催化剂不能改变物质的转化率,故图丙表示的不是催化剂对平衡的影响,C错误;乙先达到平衡状态,说明乙的压强较大,压强增大,则平衡正向移动程度大, SO_2 的转化率应增大,与图丙不符,D错误。

13. D 由化学方程式可知,平衡常数表达式为 $K = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c^4(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})}$,A错误; $750\text{ }^\circ\text{C}$ 后 H_2 所占的体积分数发生改变,说明平衡发生了移动,但催化剂对化学平衡无影响, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 后曲线 X 显著下降的可能原因是纳米 CaO 以吸收水蒸气为主反应,促使平衡逆向移动,B错误;该反应是气体分子数增大的反应,缩小容器容积,平

衡逆向移动, CH_4 的平衡转化率减小, C 错误; 温度一定的条件下, 比较图中两条曲线(曲线 X 在上方)可知, 添加纳米 CaO 可促使平衡正向移动, D 正确。



(2) 增大压强 (3) $K_1 > K_2 = K_3 = K_4 \quad t_2 \sim t_3$

【解析】(2) 5~7 min 内, K 值不变, 说明温度不变, 由图甲可知, 5~7 min 过程中, A、B 的物质的量减少, C 的物质的量增加, 平衡正向移动, 由于该反应的正反应是气体分子数减小的反应, 且温度不变, 故改变的条件是增大体系的压强。

(3) t_3 时刻, 正、逆反应速率都增大, 且逆反应速率增大得更多, 平衡逆向移动, 说明改变的条件应为升高温度, 且该反应的 $\Delta H < 0$, 则 $K_1 > K_2$; $t_5 \sim t_6$ 时间段, 正、逆反应速率相等且增大幅度相同, 化学平衡不移动, 说明改变的条件是使用催化剂, 则 $K_2 = K_3$; t_6 时刻, 正、逆反应速率都减小, 且正反应速率减小得更多, 平衡逆向移动, 说明改变的条件应是减小压强, 则 $K_3 = K_4$; 综上所述, $K_1 > K_2 = K_3 = K_4$ 。由图乙可知, $t_1 \sim t_2$ 时间段内, 平衡正向移动, $t_2 \sim t_3$ 时间段内, 平衡不移动, t_3 时刻之后, 平衡要么是逆向移动, 要么是不移动, 故 A 的转化率最大的一段时间是 $t_2 \sim t_3$ 。

微专题二 化学反应速率和化学平衡图像的分析方法

1. A 由图甲可知, 该反应在 T_2 温度下先达到平衡状态, 说明温度 $T_2 > T_1$, 温度越高, C 的体积分数越小, 说明温度升高, 平衡逆向移动, 则该反应为放热反应, $\Delta H < 0$; 由图乙可知, 温度相同时, 压强越大, C 的体积分数越大, 而增大压强, 有利于反应向气体分子数减小的方向进行, 说明 $m + n > q$ 。故选 A。

2. C 根据“先拐先平, 数值大”可知, 图甲中 $T_1 > T_2$, $p_2 > p_1$, 故压强相同时, 升高温度, C 的体积分数减小, 平衡逆向移动, 则正反应为放热反应; 温度相同时, 增大压强, C 的体积分数增大, 平衡正向移动, 则 $a + b > c$, A 错误。由图乙可知, 相同压强下, 温度越高, G 的体积分数越小, 则正反应为吸热反应, 但 p_1 和 p_2 的大小关系不确定, 则不能确定 a 、 b 的大小关系, B 错误。由图丙可知, E 点在平衡曲线的上方, 则 E 点时, A 的体积分数高于相同压强下平衡时的体积分数, 未达到平衡状态, 随着反应的进行, A 的体积分数将会下降, 平衡正向移动, 则 E 点: $v_{\text{逆}} < v_{\text{正}}$, C 正确。由图丁可知, 降温, 正反应速率大于逆反应速率, 平衡正向移动, 说明正反应为放热反应; 加压, 正反应速率大于逆反应速率, 平衡正向移动, 说明正反应方向的气体分子数减小, 若 A、B、C 均为气体, 则 D 不可能为气体, D 错误。

3. D 由图可知, t_3 时刻, $v_{\text{逆}}$ 减小, 且是在原来的基础上逐渐减小, 说明是改变物质的浓度引起的, 可能采取

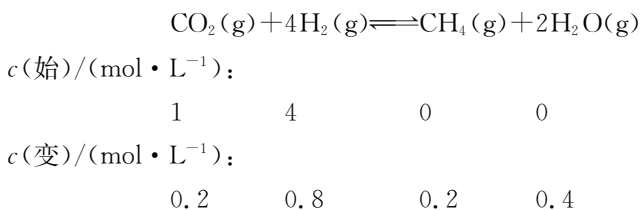
的措施是减小 $c(\text{D})$, A 正确; t_5 时刻, $v_{\text{逆}}$ 瞬间减小, 此后 $v_{\text{逆}}$ 逐渐增大, 可能是降低温度所致, B 正确; t_7 时刻, $v_{\text{逆}}$ 瞬间减小, 且 t_7 之后, $v_{\text{逆}}$ 不再改变, 说明反应平衡未发生移动, 反应为气体体积不变的反应, 所以可能是减小压强所致, C 正确; t_5 时刻, $v_{\text{逆}}$ 瞬间减小, 且在 $t_5 \sim t_6$ 时间段内, $v_{\text{逆}}$ 逐渐增大, 说明平衡正向移动, D 错误。

4. B 温度越高, 化学反应速率越快, 反应越先达到平衡, 即曲线先出现拐点, 由图可知, 曲线 b 先达到平衡状态, 故曲线 b 代表 20°C 下 A 的 $Y-t$ 曲线, A 错误; 反应到 66 min 时, 0°C 和 20°C 下 A 的转化率相同, 由于二者的起始量相同, 故参与反应的 A 的量相等, 此时放出的热量相等, B 正确; $2\text{A}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{l}) \quad \Delta H = -Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示 2 mol A(l) 完全反应生成 1 mol B(l) 时放出 $Q \text{ kJ}$ 热量, 因未给出 A 起始的物质的量, 无法计算在不同温度下反应的 A 的物质的量, 故无法计算反应放出多少热量, 且 0°C 和 20°C 下反应达到平衡时, A 的转化率不同, 放出的热量也不同, C 错误; 曲线 b 代表 20°C 下 A 的 $Y-t$ 曲线, 曲线 a 代表 0°C 下 A 的 $Y-t$ 曲线, 升高温度, 化学反应速率加快, 故反应都达到平衡后, 正反应速率为 $a < b$, D 错误。

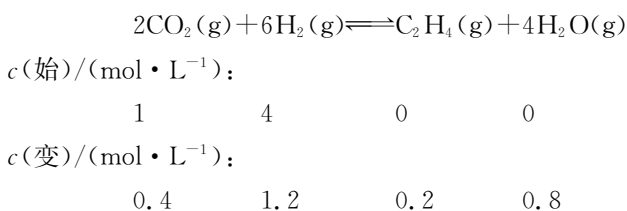
5. D 因为 $a < b$, 则容积为 $a \text{ L}$ 的容器中 $c(\text{SO}_3)$ 比容积为 $b \text{ L}$ 的容器中的大, 反应速率快, 但相同时间后, B 点 SO_3 的转化率达到 80%, 而 A 点 SO_3 的转化率只有 50%, 说明 A 点为平衡状态, 故延长反应时间, 不能提高 SO_3 的转化率, A 正确; 容积为 $c \text{ L}$ 的容器中 $c(\text{SO}_3)$ 比容积为 $b \text{ L}$ 的容器中的小, 相当于减小压强, 平衡正向移动, 所以 SO_3 的平衡转化率大于 80%, B 正确; A 点 SO_3 的平衡转化率为 50%, 平衡时, 容器中 SO_3 为 1 mol, 生成的 SO_2 为 1 mol、 O_2 为 0.5 mol, 计算平衡常数 $K = \frac{1}{2a}$, 再投入 1 mol SO_3 和 1 mol SO_2 , 浓度商

$Q = \frac{1}{2a} = K$, 平衡不移动, C 正确; A 点与 C 点中 SO_3 的转化率都为 50%, 则反应后混合气体的物质的量相等, 温度相同, 但体积不相同, 故压强之比不是 1:1, D 错误。

6. D 520°C 时, 反应 I:



520°C 时, 反应 II:



由以上分析知,两个反应共消耗 0.6 mol CO_2 ,从而得出 CO_2 的转化率 $= \frac{0.6 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 60\%$, A 正确; 520°C 时,平衡时 $c(\text{CO}_2) = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CH}_4) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则反应 I 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{CH}_4) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c^4(\text{H}_2)} = \frac{0.2 \times 1.2^2}{0.4 \times 2^4} = 0.045$, B 正确;由图像可知, 840°C 附近,产生最多的是 CH_4 ,有利于 CH_4 的生成, C 正确;图像为平衡曲线,前半段为平衡受温度影响,温度升高,产物增多,可知两个竞争反应均为吸热反应,温度再继续升高,产物减少,可能是有产物分解等其他反应发生, D 错误。

7. B 由图可知,在其他条件相同时,升高温度, CH_4 的平衡转化率增大,说明升高温度,平衡正向移动,则该反应的正反应是吸热反应,即 $\Delta H > 0$, A 正确;根据化学方程式可知,该反应的正反应是气体体积增大的反应,在温度一定时,增大压强,平衡逆向移动, CH_4 的平衡转化率减小,根据图可知,压强关系为 $p_1 < p_2$, B 错误;在反应开始时 $n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4) = 2 \text{ mol}$,根据图可知, x 点时 CH_4 的平衡转化率为 50% ,则 CH_4 变化的物质的量为 1 mol ,根据化学方程式可知, x 点时, $n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4) = 1 \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = n(\text{H}_2) = 2 \text{ mol}$, $n(\text{总}) = 1 \text{ mol} + 1 \text{ mol} + 2 \text{ mol} + 2 \text{ mol} = 6 \text{ mol}$,故平衡时 H_2 的体积分数 $= \frac{2 \text{ mol}}{6 \text{ mol}} \times 100\% \approx 33.3\%$, C 正确;若 y 点与 x 点的反应条件相同,则 CH_4 的平衡转化率相同,根据图可知, y 点时 CH_4 未达到平衡时的转化率,则 y 点时反应未达到平衡,此时反应正向进行,则 y 点时, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, D 正确。

8. (1) +329 (2) cd

(3) ① > ② 在制备 CH_3OH 的过程中,同时发生主反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H$ 和副反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;主反应是气体分子数减小的放热反应,升高温度,平衡逆向移动,导致 CO_2 的转化率降低;副反应是吸热反应,升高温度,平衡正向移动,使 CO_2 的转化率升高;当温度高于 503 K 时,以副反应为主,所以升高温度, CO_2 的平衡转化率增大

(4) bc

【解析】 (1) 根据盖斯定律,反应 $\text{A} + 2 \times \text{反应 B}$ 可得 $\text{CH}_4(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +329 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 由图可知,过程 i 中 CH_4 、 CO_2 反应生成 CO 、 H_2 ,反应过程中 C、H 元素的化合价发生了变化,因此反应 i 为氧化还原反应,过程 ii 中 CO 、 H_2 、 CO_2 、 CaO 、 Fe_3O_4

反应生成 Fe 、 CaCO_3 、 H_2O ,反应过程中 C、H、Fe 元素的化合价发生了变化,因此反应 ii 为氧化还原反应, a 错误;过程 ii 中 Fe_3O_4 和 CaO 一直循环使用,故 Fe_3O_4 和 CaO 为催化剂, b 错误;过程 ii 中 CaO 吸收 CO_2 ,使 CO_2 浓度降低,促进 Fe_3O_4 氧化 CO 的平衡正向移动, c 正确;反应 A 还原 1 mol CO_2 需要吸收的能量为 247 kJ ,该流程的总反应还原 1 mol CO_2 需要吸收的能量为 $\frac{329}{3} \text{ kJ}$,比反应 A 需要吸收的能量更少, d 正确。故选 cd。

(3) ① 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的正反应是气体分子数减小的反应,在其他条件不变时,增大压强,平衡正向移动,导致 CH_3OH 的平衡产率增大,由图甲可知,在温度相同时, CH_3OH 的平衡产率 $p_1 > p_2$,则压强 $p_1 > p_2$ 。② 由图乙可知,在 CO_2 制备 CH_3OH 的过程中, CO_2 的平衡转化率为主反应和副反应的平衡转化率之和;由图甲可知,在压强不变时,升高温度, CH_3OH 的平衡产率减小,说明主反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是放热反应,升高温度,平衡逆向移动,导致 CO_2 的转化率降低;副反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是吸热反应,升高温度,平衡正向移动,导致 CO_2 的转化率升高;当温度高于 503 K 时,以副反应为主,所以升高温度, CO_2 的平衡转化率增大。

(4) 由上述分析可知,主反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的正反应是放热反应,降低温度,平衡正向移动,说明 523 K 时主反应的限度不是最大, a 错误;由图丙可知,在 523 K 时 CH_3OH 的产率最高,可能的原因是此条件下主反应的速率最快,催化剂的活性最强, b、c 正确。

第三节 化学反应的方向

限时小练 9 化学反应的方向

1. B $\Delta H - T\Delta S < 0$ 时,反应能自发进行,吸热反应的 $\Delta H > 0$,选项 A、C、D 的 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$,反应在高温下能自发进行,故 A、C、D 不符合题意, B 项反应 $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 是气体分子数减小的吸热反应, $\Delta S < 0$ 、 $\Delta H > 0$, $\Delta H - T\Delta S$ 一定大于 0,该反应在高温下均不能自发进行。故选 B。

2. B 反应前后气体分子数减小,即 $\Delta S < 0$, A 不符合题意;反应前后气体分子数减小, $\Delta S < 0$, C 不符合题意;反应的 $\Delta S > 0$,在任何温度下反应都能自发进行,则该反应是放热反应, $\Delta H < 0$, D 不符合题意。

3. B 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,自发进行的化学反应的方向,应由焓判据和熵判据的复合判据来判断, A 正确;某

过程有自发性是指在一定条件下(如低温、高温),不需要借助外力,该过程就可以自动进行,故只知道某过程有自发性,不能确定该过程是否一定会发生,B错误;一定条件下,某些非自发的反应可以通过改变温度等条件使其成为自发反应,C正确;反应 $2\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Na}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 为电解熔融 NaCl ,是吸热反应, $\Delta H > 0$,而反应后气体分子数增多,是熵增加的过程, $\Delta S > 0$,D正确。

4. B 同一物质聚集状态不同,熵值不同,熵值为 $S(\text{g}) > S(\text{l}) > S(\text{s})$,1 mol SO_3 在不同状态时的熵值为 $S[\text{SO}_3(\text{s})] < S[\text{SO}_3(\text{l})] < S[\text{SO}_3(\text{g})]$,A正确;有些吸热反应也能自发进行,只要 $\Delta G < 0$,如 $\Delta S > 0$ 的反应:常温下 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 的反应,B错误; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时,反应能自发进行,该反应的 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$,能否自发进行与温度有关,在加热熔融后,反应能自发进行,C正确;该反应的 $\Delta S > 0$,常温下,反应不能自发进行,说明 $\Delta H - T\Delta S > 0$,则 $\Delta H > 0$,D正确。

5. D $2\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta S < 0$,在低温下能自发进行,则该反应的 $\Delta H < 0$,A正确; $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta S > 0$,室温下不能自发进行,说明该反应的 $\Delta H > 0$,B正确; $\Delta H - T\Delta S < 0$ 的反应能自发进行,若 $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$,该化学反应在任何温度下都能自发进行,C正确;加入合适的催化剂能降低反应活化能,但催化剂不能改变反应的焓变,D错误。

6. D $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体与 NH_4Cl 晶体在常温下即可反应,故其在室温下是自发反应,A错误; $3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$ 的 $\Delta S < 0$,熵减小,B错误;合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$,由低温时, $\Delta H - T\Delta S < 0$ 知,低温有利于其自发进行,C错误;反应 $2\text{AB}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + 3\text{D}(\text{g})$ 的 $\Delta S > 0$,在高温时能自发进行,其逆反应在低温时能自发进行,由 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 知,正反应的 $\Delta H > 0$,D正确。

易错提醒 工业反应条件的选择

工业上反应条件的选择不但要考虑化学平衡问题(即平衡转化率问题),而且要考虑单位时间内的转化率问题,即既要考虑平衡转化率,也要考虑反应速率,并使催化剂的活性最大。因此工业生产中选择的反应条件不一定仅有利于平衡转化率,有的反应条件可能不利于平衡转化率,但有利于单位时间内的转化率。

7. B 反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$,则该反应在低温时可以自发进行,A正确;反应 $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 是吸热反应, $\Delta H > 0$,B错误;反应 $4\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 是气体分子数减小的放热反应,则其 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$,C正确;该反应的

$\Delta H < 0$,是放热反应,故反应物的总键能小于生成物的总键能,D正确。

8. A 反应后体系中物质的总能量升高,说明正反应是吸热反应, $\Delta H > 0$,该反应在高温下能自发进行,说明高温时 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,则该反应的 $\Delta S > 0$,A符合题意。

9. B $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$,高温条件下, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,反应能自发进行,A错误; $\text{W}(\text{s}) + x\text{G}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Q}(\text{g})$ 的 $\Delta H < 0$,若 $\Delta S > 0$,则任何温度下都能自发进行,若 $\Delta S < 0$,则在低温条件下能自发进行,所以G的化学计量数不确定,x可能为1、2或3,B正确;该反应的 $\Delta S > 0$,当 $\Delta H > 0$ 时,该反应在高温下也能自发进行,C错误;该反应的 $\Delta S < 0$,若 $\Delta H > 0$,则 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$,反应不能自发进行,D错误。

方法技巧 化学反应方向的复合判据

(1) 判据

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \begin{cases} < 0 \text{ 时, 反应能自发进行} \\ = 0 \text{ 时, 反应达到平衡状态} \\ > 0 \text{ 时, 反应不能自发进行} \end{cases}$$

(2) 温度对反应方向的影响

ΔS	
$\Delta H < 0, \Delta S > 0$	$\Delta H > 0, \Delta S > 0$
所有温度下反应都自发进行	高温下反应自发进行
$\Delta H < 0, \Delta S < 0$	$\Delta H > 0, \Delta S < 0$
低温下反应自发进行	所有温度下反应都不自发进行

10. D 由反应的化学方程式可知,反应的气体分子数减小,该反应的 $\Delta S < 0$,由图可知,该反应为放热反应, $\Delta H < 0$,D正确。

11. D 反应Ⅰ在常温下能够自发进行,则 $\Delta G < 0$,但根据 ΔG 不能判断反应速率的快慢,A错误;由A项分析可知,反应Ⅰ的 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,又因其 $\Delta S < 0$,则 $\Delta H < 0$,B错误;反应Ⅱ在常温下不能自发进行,则 $\Delta G > 0$,催化剂不能改变反应自发进行的方向,C错误;反应Ⅰ为 $2\text{B}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{BN}(\text{s})$,反应Ⅱ为 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{BN}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,由题意知,反应物中的固体达到熔融状态才能发生反应,熔点: $\text{B}(\text{s}) > \text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$,则在实际生产中所需的温度:反应Ⅰ高于反应Ⅱ,D正确。

12. B 非自发反应在一定条件下也可能发生,如 CaCO_3 常温下不分解,但在高温下能分解,A错误;该反应为放热反应,且反应过程中气体分子数减小,因此 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$,B正确;所有放热且熵增加的反应都能自发进行,放热且熵减小的反应在高温下不能自发进行,C错误;自发过程并不是不需要条件,某过程能否

自发进行,与反应热、温度和熵变有关,D错误。

第四节 化学反应的调控

限时小练 10 化学反应的调控

1. **B** 合成氨反应的正反应是放热反应,升高温度,正、逆反应的反应速率都增大,但是温度对吸热反应的反应速率的影响更大,故升高温度,对逆反应速率影响更大,A错误;减小反应物浓度,使正反应的速率瞬间减小,由于生成物的浓度没有变化,所以逆反应速率瞬间不变,然后逐渐减小,故减小反应物浓度,对正反应的反应速率影响更大,C错误;加入催化剂,对正、逆反应的反应速率的影响相同,D错误。

2. **C** 催化剂可以改变反应速率,但不能使平衡移动,只能缩短反应达到平衡所需的时间,A错误;升高温度可以加快反应速率,但合成氨的反应是放热反应,因此升高温度不利于化学平衡向合成氨的方向移动,B错误;催化剂的活性取决于温度的高低,而非取决于压强的大小,D错误。

知识归纳 合成氨适宜生产条件的选择原则

(1) 既要注意反应条件对反应影响的一致性,又要注意反应条件对反应影响的矛盾性。(2) 既要注意温度、催化剂对反应速率影响的一致性,又要注意温度对催化剂的活性的限制。(3) 既要注意理论上的需要,又要注意实际操作上的可能性。

3. **A** 吸收CO后的醋酸铜氨溶液经过适当处理又可再生,应使平衡尽可能逆向移动。高温使平衡逆向移动,高压使平衡正向移动;低温使平衡正向移动,低压使平衡逆向移动;综上,高温低压,平衡逆向移动。故选A。

4. **D** 使用催化剂可降低合成氨反应的活化能,加快反应速率,从而提高单位时间内原料气的转化率,A正确; N_2 吸附分解的活化能最高,则其反应速率最慢,是该催化历程的决速步骤,因此适当提高原料气中 N_2 的比例,能加快反应速率,从而加快合成氨反应的进行,B正确;及时将产生的 NH_3 液化分离,在催化剂表面空出更多的活性中心,有利于更多原料气被吸附在催化剂表面进一步断键形成原子,N、H原子再结合生成 NH_3 分子,故能保持足够高的反应速率,C正确;升高温度,合成氨反应的平衡逆向移动,不能提高合成氨的平衡产率,工业上合成氨采用500℃左右的高温,是因为该温度下催化剂的活性最大,反应速率较快,D错误。

5. **D** 在硫酸工业中,理论上选择的条件应使 SO_2 尽可能多地转化为 SO_3 。按1:1投入原料气, O_2 过量,平衡正向移动, SO_2 的转化率提高,A不符合题意;及时分离出 SO_3 , SO_3 的浓度降低,平衡正向移动, SO_2 的转化率提高,B不符合题意;该反应是气体体积减小的反应,增

大体系的压强,平衡正向移动, SO_2 的转化率提高,C不符合题意;该反应为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,不利于生产 SO_3 ,选择在较高温下进行反应是由于温度升高,反应速率加快,不能用勒夏特列原理解释,D符合题意。

6. **D** 合成氨工业中,升高温度可以加快反应速率,缩短生产周期,但合成氨的正反应是放热反应,升高温度,平衡逆向移动,导致 NH_3 的平衡产率降低,因此反应温度不是越高越好,应采用适当的温度,A错误;催化剂不能改变反应物的平衡转化率,在硫酸工业中,使用催化剂是为了降低反应的活化能,提高化学反应速率,但 SO_2 转化为 SO_3 的转化率不变,B错误;硫酸工业中, SO_2 转化为 SO_3 的正反应是气体分子数减小的反应,增大压强,平衡正向移动,可以提高 SO_2 的转化率,但常压下 SO_2 的转化率已经较高,且高压对动力、设备的要求较高,得不偿失,故不采用高压,C错误;合成氨工业中,将 NH_3 及时液化分离,即降低生成物的浓度,可以使平衡正向移动,有利于氨的生产,D正确。

7. **D** 硫酸工业中,将矿石粉碎可以增大反应物之间的接触面积,有利于黄铁矿的充分燃烧,A正确;硝酸工业中,氨的氧化使用催化剂,可以降低反应的活化能,增大反应速率,提高生产效率,B正确;合成氨工业中,分离出液氨的混合气体中含有 N_2 和 H_2 ,采用循环操作,有利于提高 N_2 和 H_2 的利用率,C正确;合成氨反应为可逆反应,可逆反应不能进行到底,所以调控反应条件不可能使反应物的转化率达到100%,D错误。

8. **B** 分离空气的过程中,没有新物质生成,属于物理变化,B错误。

9. **B** 由化学方程式可知,该反应的平衡常数应表示为 $K = \frac{c^2(H_2O) \cdot c^2(Cl_2)}{c(O_2) \cdot c^4(HCl)}$,A错误;CuO作催化剂,能降低反应的活化能,增加活化分子数,从而加快反应速率,B正确;该反应在CuO催化下,经过氯化、氧化等步骤,则该反应不是一步就能完成的基元反应,C错误;催化剂只能改变反应速率,不能提高HCl的平衡转化率,D错误。

10. **C** 将黄铁矿粉碎后在空气中焙烧生成 SO_2 , SO_2 在接触室中被氧化为 SO_3 , SO_3 在吸收塔中被98.3%的浓硫酸吸收,最终得到浓硫酸。将矿石粉碎是为了增大原料间的接触面积,从而加快反应速率,A正确; SO_2 和 O_2 生成 SO_3 的反应为可逆反应,不能进行到底,故反应②中即使通入过量的 O_2 ,也不能将 SO_2 全部转化成 SO_3 ,B正确;反应②为 $2SO_2(g) + O_2(g) \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{催化剂}} 2SO_3(g)$,是气体分子数减小的反应,故增大压强有利于反应②的正向进行,但工业生产中采用常压条件,常压下 SO_2 的转化率已经较高,高压对动力、设备的要求较

高,得不偿失,C错误;过量的氨水吸收 SO_2 , SO_2 转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, D 正确。

11. A 使用选择性催化反应 I 的催化剂,可促进反应 I 而抑制反应 II,增大氧化炉中 NO 的含量, A 正确;升高温度,反应 I 和反应 II 的平衡常数 K 均减小,则正反应均为放热反应,无法通过改变氧化炉的温度,促进反应 I 而抑制反应 II, B 错误;反应 I 和反应 II 均为气体体积增大的反应,无法通过改变氧化炉的压强,促进反应 I 而抑制反应 II, C 错误;升高温度,反应 III 的平衡常数减小,则反应 III 为放热反应,故氧化炉出气在进入氧化塔前应降低温度,提高 NO 的转化率, D 错误。

12. (1) ②⑤ (2) B

【解析】(1) 合成氨的反应为 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 该反应为气体体积减小的放热反应, 增大压强和降低温度可提高原料平衡转化率; 分离出 NH_3 , 生成物浓度减小, 平衡正向移动, 可提高原料平衡转化率, 图中可提高原料平衡转化率的措施是②⑤。

(2) 催化剂在一定温度范围内活性最大, A 错误; 工业合成氨的条件是 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 20 MPa , 此时催化剂活性最大, 反应速率较快, B 正确; 压强越大, 反应速率越快, 平衡产率越高, 但工业合成氨要综合考虑设备承压能力和动力消耗等因素, 不是压强越大越好, C 错误。

章末综合二

1. B MnO_2 作催化剂, 可以促进 H_2O_2 分解, 与平衡移动无关, A 不符合题意; Fe 与 Fe^{3+} 反应生成 Fe^{2+} , 溶液中 Fe^{3+} 浓度减小, 反应 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的平衡逆向移动, 溶液颜色变浅, 能用平衡移动原理解释, B 符合题意; 常温下, Fe 在浓硝酸中发生钝化, 加热会使表面的氧化膜溶解, Fe 与浓硝酸继续反应, 生成大量红棕色气体 NO_2 , 与平衡移动无关, C 不符合题意; 合成氨反应为放热反应, 低温有利于合成氨反应的进行, 但 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 催化剂的活性最大, 反应速率较快, 比低温更有利于合成氨反应的进行, 不能用平衡移动原理解释, D 不符合题意。

2. D 该反应为气体分子数减小的反应, 则 $\Delta S < 0$, A 错误; 当 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 时, 反应能够自发进行, 故 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ 的反应在低温下能自发进行, 在高温下不能自发进行, B 错误; 物质由液态变为气态, 混乱度增大, 熵增大, 故 $S[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] > S[\text{H}_2\text{O}(\text{s})]$, C 错误; 当 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 时, 反应能够自发进行, 故 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ 的反应在高温下能自发进行, 在低温下不能自发进行, 所以该反应能否自发进行与温度有关, D 正确。

3. C 反应存在平衡 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H < 0$, 升高温度, 平衡向生成 NO_2 的方向移动, 气体颜色变深, 能用平衡移动原理解释, A 不符合题意; 反应存在平衡 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H < 0$, 该反应为气体分子

数减小的反应, 活塞由位置 I 拉到位置 II 时, 注射器内的容积增大, 使得 NO_2 的浓度减小, 气体颜色变浅, 而压强减小, 平衡向生成 NO_2 的方向移动, 气体颜色变深, 所以气体的颜色先变浅后变深, 能用平衡移动原理解释, B 不符合题意; MnO_2 作催化剂, 可以加快 H_2O_2 的分解速率, 不能用平衡移动原理解释, C 符合题意; 反应存在平衡 $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$, 增大 KSCN 的浓度, 平衡正向移动, 溶液颜色变深, 能用平衡移动原理解释, D 不符合题意。

4. B 温度升高, 化学反应速率增大, A 正确; 将实验①②的数据代入速率方程, 可得 $b=1$, 将实验①④的数据代入速率方程, 可得 $a=1$, 将实验②③的数据代入速率方程, 可得 $c=2$, 则等浓度的 H^+ 和 BrO_3^- , $c(\text{H}^+)$ 对反应速率的影响大, B 错误, C 正确; 根据 $a=b=1$, $c=2$, 及实验③⑤可得, $v_1 = 4.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, D 正确。

5. B 根据速率方程 $v = kc^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)$ 可知, 增大 $c(\text{NO})$ 或 $c(\text{H}_2)$, 均可提高总反应的反应速率, A 正确; 速率方程为 $v = kc^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)$, $c(\text{NO})$ 和 $c(\text{H}_2)$ 增大相同的倍数, 对总反应的反应速率的影响程度不同, 如 $c(\text{NO})$ 为原来的 2 倍, v 为原来的 4 倍, $c(\text{H}_2)$ 为原来的 2 倍, v 为原来的 2 倍, B 错误; 总反应速率由最慢的一步决定, 故该反应的快慢主要取决于反应①, C 正确; 升高温度, 可以增大活化分子百分数, 反应速率加快, 可以提高反应①②的速率, D 正确。

6. D 反应①和②的速率方程分别是 $v_1 = k_1c^2(\text{P})$ 、 $v_2 = k_2c^2(\text{P})$, 同时发生反应①和②, 反应开始后, 体系中 X 和 Y 的浓度之比 $= \frac{k_1}{k_2}$, 保持不变, A 正确; 根据反应① $\text{P} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{X} + \text{Z}$ 和反应② $\text{P} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{Y} + \text{Z}$ 可知, 每消耗 1 mol Q 的同时生成 1 mol Z, 反应到 45 min 时, Q 的浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Q 的浓度降低了 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 Z 的浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确; 反应到 20 min 时, Q 的浓度降低了 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应①中 X 的浓度增大 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则反应②中 Y 的浓度增大 $0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明反应②的速率大于反应①的, 所以反应①的活化能比反应②的活化能大, C 正确; 反应到 20 min 时, 反应①中 X 浓度增大 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则反应②中 Y 浓度增大 $0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 如果反应能进行到底, 反应结束时, 有 60% 的 P 转化为 Y, D 错误。

7. B 溴水中存在平衡 $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{HBrO}$, 加入少量 AgNO_3 溶液, HBr 与 AgNO_3 反应生成 AgBr 沉淀, $c(\text{HBr})$ 减小, 平衡正向移动, 溶液的颜色变浅, 可以用勒夏特列原理解释, A 不符合题意; $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 是气体总分子数不变的反应, 缩小容器的容积, 压强增大, 平衡不移动, 但体积减小使 $c(\text{I}_2)$ 增大,

导致平衡体系的颜色变深,由于平衡不移动,不能用勒夏特列原理解释,B符合题意;反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 的 $\Delta H < 0$,升高温度,为了减弱温度的改变,平衡逆向移动,可以用勒夏特列原理解释,C不符合题意;合成氨的反应是放热反应,降低温度,平衡正向移动,有利于生成 NH_3 ,可以用勒夏特列原理解释,D不符合题意。

8. C 增大反应物浓度,反应速率加快,则其他条件不变时,增大乙烯浓度,能提高正反应速率,A正确;该反应为气体体积减小的反应,随着反应的进行,压强不断变化,当压强不变时,说明反应达到平衡状态,B正确;焓变只与反应的始态和终态有关,与反应条件无关,则其他条件不变时,增大光照强度, ΔH 不变,C错误;催化剂不能改变反应进行的方向,故平衡后加入催化剂,平衡不移动,D正确。

9. D 该反应的 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$,则该反应只有在低温条件下才能自发进行,A错误;由化学方程式可知,该反应的平衡常数可表示为 $K = \frac{c^2(\text{CO}_2) \cdot c(\text{N}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{CO})}$,B错误;使用高效的催化剂,可以加快反应速率,但不能提高反应物的平衡转化率,C错误;其他条件不变,增大 $\frac{c(\text{NO})}{c(\text{CO})}$ 的值,相当于 $c(\text{CO})$ 不变,增大 $c(\text{NO})$,虽然平衡正向移动,但 NO 的转化率降低,D正确。

10. D 由图可知,64 s后, N_2O_4 的浓度还在减小, NO_2 的浓度还在增大,说明反应还未达到化学平衡状态,A错误;反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 为气体体积增大的反应,故平衡后,压缩容积,压强增大,平衡逆向移动,但容积减小瞬间, NO_2 的浓度增大,随着平衡逆向移动, NO_2 的浓度又逐渐减小,故混合气体的颜色先瞬间加深然后逐渐变浅,但达到新平衡后混合气体的颜色比原平衡深,B错误;平衡后,增大 N_2O_4 的浓度,平衡正向移动,但 K 仅是温度的函数,温度不变, K 值不变,C错误;正反应为吸热反应,由图中信息可知,前 50 s内,反应正向进行,导致体系温度逐渐降低,D正确。

11. C 原料的初始投料比等于化学计量数之比,故平衡时, $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 3$, $n(\text{C}_2\text{H}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 4$,由图可知,a、c表示的物质的物质的量分数之比约为 3 : 1,b、d表示的物质的物质的量分数之比约为 4 : 1,所以 a 表示 H_2 随温度变化的曲线,b表示 H_2O 随温度变化的曲线,c表示 CO_2 随温度变化的曲线,d表示 C_2H_4 随温度变化的曲线。温度升高, CO_2 和 H_2 的物质的量分数增大,说明平衡逆向移动,即该反应为放热反应, $\Delta H < 0$,A错误;由上述分析可知,a表示 H_2 随温度变化的曲线,d表示 C_2H_4 随温度变化的曲线,B错误;设 CO_2 的起始物质的量为 1 mol, H_2 的起始物质的量为 3 mol,反应生成 C_2H_4 的物质的量为 x mol,列三段式分析:

$2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$				
$n(\text{始})/\text{mol}$	1	3	0	0
$n(\text{转})/\text{mol}$	$2x$	$6x$	x	$4x$
$n(\text{平})/\text{mol}$	$1-2x$	$3-6x$	x	$4x$

A 点对应的平衡点为曲线 c、d 的交点,即平衡时 CO_2 的物质的量等于 C_2H_4 的物质的量,则 $1-2x=x$,解得

$$x = \frac{1}{3}, \text{CO}_2 \text{ 的转化率} = \frac{2 \times \frac{1}{3} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% \approx 66.7\%, \text{C}$$

正确;催化剂不能提高产物的平衡产率,D错误。

12. D C 点时, $-\lg K = 3.638 0$,则平衡常数 $K = 10^{-3.638 0}$,A正确; $-\lg K$ 越大,则平衡常数 K 越小,由图可知,温度升高, $-\lg K$ 减小,则平衡常数 K 增大,升高温度,平衡正向移动,正反应为吸热反应,故该反应的 $\Delta H > 0$,B正确;因为 A 点的温度比 C 点的高,所以反应速率为 $v_A > v_C$,C正确;B 点的浓度商大于对应温度的平衡常数,所以 B 点反应逆向进行,则 B 点对应状态的 $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$,D错误。

13. (1) ① b ② >

(2) ① 随着反应的进行, NO_2 的浓度逐渐减小

② 1 400 (3) $2k_2K_p$ B 点和 D 点 B 点和 D 点的

$$v_{\text{消耗}}(\text{NO}_2) = 2v_{\text{消耗}}(\text{N}_2\text{O}_4)$$

【解析】(1) ① 反应速率 $5v_{\text{正}}(\text{NH}_3) = 4v_{\text{逆}}(\text{N}_2)$,正、逆反应速率相等,说明反应达到平衡状态,a不符合题意;1 mol N—H 键断裂的同时生成 1 mol O—H 键,均表示正反应速率,不能说明反应达到平衡状态,b符合题意;该反应为气体体积减小的反应,压强不变,说明反应达到平衡状态,c不符合题意;该反应为气体体积减小的反应,且气体的总质量不变,则气体的平均相对分子质量为变量,当容器内混合气体的平均相对分子质量不再变化,说明反应达到平衡状态,d不符合题意。② 由图甲可知,随着反应的进行, NO 的物质的量逐渐减小, N_2 的物质的量逐渐增大,反应正向进行,b点时,该反应未达到平衡状态,此时 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ 。

(2) ① 反应速率与物质的量浓度成正比,随着反应的进行, NO_2 的物质的量浓度逐渐减小,反应速率降低。

② 第 3 s 时,该反应达到平衡状态,参加反应的 $n(\text{NO}_2) = (0.040 - 0.005) \text{ mol} = 0.035 \text{ mol}$,生成的

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{0.035 \text{ mol}}{2} = 0.017 5 \text{ mol}, \text{则平衡时}$$

$$c(\text{NO}_2) = \frac{0.005 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.002 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{N}_2\text{O}_4) =$$

$$\frac{0.017 5 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.008 75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, K = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)} =$$

$$\frac{0.008 75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(0.002 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = 1 400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(3) 反应达到平衡状态时,正、逆反应速率相等,存在

$$\frac{v_{\text{消耗}}(\text{NO}_2)}{v_{\text{消耗}}(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{2}{1}, \text{即} \frac{k_1 p^2(\text{NO}_2)}{k_2 p(\text{N}_2\text{O}_4)} = 2, \text{又因} K_p =$$

$\frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)}$, 则 $k_1 = 2k_2K_p$; B 点和 D 点的速率关系符合

$\frac{v_{\text{消耗}}(\text{NO}_2)}{v_{\text{消耗}}(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{2}{1}$, 反应达到平衡状态。

14. (1) < 低温 TS_3 (2) > >

(3) ① C ② a > 主反应是放热反应, 副反应是吸热反应, 随着温度升高, 主反应逐渐被抑制, 以副反应为主, CO_2 的转化率增大

【解析】(1) 由图甲可知, 该反应为放热反应, $\Delta H < 0$, 该反应为气体体积减小的反应, $\Delta S < 0$, 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时, 反应可自发进行, 则该反应在低温下可自发进行; 由图甲可知, 生成 TS_3 所需的活化能最大, 活化能越大, 反应速率越慢, 总反应的决速步骤为慢反应, 则生成 TS_3 的步骤为该反应的决速步骤。

(2) 根据图乙可知, a 点对应温度下, Cat2 对应 CO_2 的转化率比 Cat1 的大, 说明 a 点反应未达到平衡状态, CO_2 转化率增大, 反应正向进行, 则反应速率为 $v_{\text{正}}(\text{CH}_3\text{OH}) > v_{\text{逆}}(\text{CH}_3\text{OH})$; 同一温度下, 使用催化剂 Cat2, CO_2 的转化率较高, 则催化效率为 $\text{Cat2} > \text{Cat1}$ 。

(3) ① 升高温度, 反应 I、II 的速率均加快, 但反应 I 为放热反应, 平衡逆向移动, 甲醇产率降低, A 错误; 在恒容密闭容器中, 通入 He, 各物质的浓度不变, 反应 I、II 的速率均不变, 且反应 I 平衡不移动, B 错误; 不改变投料比, 增大反应物浓度, 反应 I、II 的速率均加快, 平衡正向移动, 甲醇产率提高, C 正确。② 反应 I 是放热反应, 反应 II 是吸热反应, 所以温度升高, 有利于反应 II 进行, 不利于反应 I 进行, 则 CH_3OH 的选择性减小, 所以曲线 a 代表甲醇的选择性, 曲线 d 代表 CO 的选择性, 曲线 b、c 代表 CO_2 的转化率; 反应 I 为气体体积减小的放热反应, 温度一定时, 增大压强, 反应 I 的平衡正向移动, CO_2 的转化率增大, 反应 II 为气体体积不变的吸热反应, 平衡不移动, CO_2 的转化率不变, 由图可知, 温度一定时, CO_2 的转化率为 $p_1 > p_2$, 则压强为 $p_1 > p_2$; 温度高于 250°C 时, 曲线 b 上升的原因是主反应是放热反应, 副反应是吸热反应, 随着温度升高, 主反应逐渐被抑制, 以副反应为主, 副反应的平衡正向移动, CO_2 的转化率增大。

真题小练

1. C 催化氧化氨制备硝酸时加入催化剂铂, 可以加快化学反应速率, A 不符合题意; 中和滴定时, 边滴边摇锥形瓶, 可以使反应物快速接触, 可以加快化学反应速率, B 不符合题意; 锌粉和盐酸反应时加水稀释, 盐酸的浓度降低, 会降低化学反应速率, C 符合题意; 石墨合成金刚石的反应中, 没有气体参与, 故增大压强不会改变化学反应速率, D 不符合题意。

2. C 实验①中, $0 \sim 2\text{ h}$ 内平均反应速率 $v(\text{SeO}_4^{2-}) =$

$$\frac{(5.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ h}} = 2.0 \times$$

$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, A 错误; 实验③的水样初始 $\text{pH} = 8$, 反应在碱性条件下进行, 离子方程式为 $2\text{Fe} + \text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Se} + 2\text{OH}^-$, B 错误; 对比实验①②, 其他条件相同, 实验①中纳米铁的质量大, 反应速率快, 故适当增加纳米铁质量可加快反应速率, C 正确; 由图可知, 对比实验②③, 实验②中水样初始 pH 小, 反应速率快, 剩余 SeO_4^{2-} 少, 但需要考虑酸性太强时, 纳米铁粉与 H^+ 直接反应, 会导致 SeO_4^{2-} 的去除效果下降, D 错误。

3. D 由表中数据可知, 相同温度下, 乙烷在发生转化时, 反应 I 更易发生, 则反应活化能为 $\text{I} < \text{II}$, A 正确; 500°C 时, 乙烷的转化率为 9.0% , 则转化的 $n(\text{C}_2\text{H}_6) = 2 \text{ mol} \times 9.0\% = 0.18 \text{ mol}$, 而此温度下乙烯的选择性为 80% , 则转化为乙烯的乙烷的物质的量 $= 0.18 \text{ mol} \times 80\% = 0.144 \text{ mol}$, 根据化学方程式可知, 生成乙烯的物质的量为 0.144 mol , 则 $0 \sim 5 \text{ min}$ 反应 I 的平均速率为 $v(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{0.144 \text{ mol}}{10 \text{ L} \times 5 \text{ min}} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, B 正确; 平衡后及时移除 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 反应 I 平衡正向移动, 可提高乙烯的产率, C 正确; 增大投料比 $[n(\text{C}_2\text{H}_6)/n(\text{CO}_2)]$, 平衡后 CO_2 转化率提高, C_2H_6 转化率降低, D 错误。

4. D 图中曲线表示 2 种含碳产物的分布分数, 即分别为 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, 若投料比 x 表示 $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO})}$, x 越大, 可看作 $n(\text{CH}_3\text{OH})$ 增大, 主、副反应生成的 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 越多, $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 越大, 则曲线 a 或曲线 b 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, 曲线 c 或曲线 d 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$, 据此分析可知, A、B 均正确, 故假设错误, 则投料比 x 表示 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$, 曲线 a 或曲线 b 代表 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$, 曲线 c 或曲线 d 代表 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 。投料比 x 表示 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$, A 错误; 曲线 c 表示 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 的分布分数, B 错误; 曲线 a 或曲线 b 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$, 当同一投料比时, 根据图可知, T_2 时的 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 大于 T_1 时的 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$, 而 $T_2 > T_1$, 温度越高, $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 越大, 说明温度升高主反应的平衡正向移动, $\Delta H_1 > 0$, 曲线 c 或曲线 d 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, 当同一投料比时, T_1 时的 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 大于 T_2 时的 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, 而 $T_2 > T_1$, 温度越高, $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 越小, 说明温度升高, 副反应的平衡逆向移动, $\Delta H_2 < 0$, C 错误; L、M、N 三点对应副反应的 $\Delta H_2 < 0$, 且 $T_N > T_M = T_L$, 升高温度, 平衡逆向移动, 故 $K(L) = K(M) > K(N)$, D 正确。

第三章 水溶液中的离子反应与平衡

第一节 电离平衡

限时小练 11 弱电解质的电离平衡

1. **B** 盐酸为混合物, Cu 为单质, 既不是电解质也不是非电解质, A 错误; 氨水为混合物, 既不是电解质也不是非电解质, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱电解质, C 错误; MgCl_2 为强电解质, D 错误。

2. **A** NaHSO_4 是强酸的酸式盐, 水溶液中不存在 HSO_4^- , B 错误; KHCO_3 是强电解质, 在水溶液中完全电离为 K^+ 和 HCO_3^- , 不用可逆符号, C 错误; CH_3COOH 是弱电解质, 在水溶液中部分电离, 要用到可逆符号, D 错误。

3. **B** HClO 是弱酸, 属于弱电解质, NaClO 是盐, 属于强电解质, A 正确; 某醋酸溶液的 $\text{pH}=4$, 没有说明醋酸的浓度, 不能说明醋酸是弱电解质, B 错误; 温度和浓度会影响弱电解质的电离程度, 则同一弱电解质的溶液, 当温度、浓度不同时, 其导电能力也不相同, C 正确; 强电解质可能是离子化合物, 如 NaCl , 也可能是共价化合物, 如 HCl , D 正确。

4. **B** ① $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MOH}$ 溶液可以使酚酞溶液变红, 说明 MOH 是碱, 不能说明 MOH 部分电离, 则不能证明 MOH 是弱碱; ② 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MOH}$ 溶液中 $c(\text{OH}^-) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明 MOH 部分电离, 能证明 MOH 为弱碱; ③ 相同温度下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MOH}$ 溶液的导电能力比 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液的弱, NaOH 是强碱, 说明 MOH 部分电离, 能证明 MOH 为弱碱; ④ 等体积的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MOH}$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸恰好完全反应, 说明 MOH 是一元碱, 不能说明 MOH 部分电离, 则不能证明 MOH 是弱碱。符合要求的有②③, 故选 B。

5. **C** 加水稀释促进 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离, 平衡向右移动, A 不符合题意; 通 HCl , 溶于水后电离产生的 H^+ 与 OH^- 反应, 溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ 减小, 平衡向右移动, B 不符合题意; 加 NH_4Cl 固体, 溶于水后使溶液中的 $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, 平衡向左移动, C 符合题意; 加 CH_3COOH , 电离产生的 H^+ 与 OH^- 反应, 溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ 减小, 平衡向右移动, D 不符合题意。

6. **B** 要使指示剂显红色, 则应使 $c(\text{HIn})$ 增大, 平衡应该逆向移动, 根据电离平衡可知, 增大 H^+ 浓度, 可使平衡向逆反应方向移动, 所加溶液应呈酸性, 只有盐酸和 NaHSO_4 溶液中可以产生 H^+ 。故选 B。

7. **A** 草酸是一种二元弱酸, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在水溶液中的电离反应是分两步进行的, A 错误。

8. **C** 加水稀释醋酸, 促进醋酸的电离, CH_3COOH 的电离平衡 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 正向移动, 故溶液中 H^+ 的物质的量增大, A 不符合题意; $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{n(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 加水稀释醋酸, CH_3COOH 的电离程度增大, 则 $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 减小, 该比值增大, B 不符合题意; 加水稀释醋酸, 促进醋酸的电离, CH_3COOH 的电离程度变大, D 不符合题意。

9. **D** pH 和体积都相等的两种一元酸 HX 和 HY 溶液, 分别与足量的镁粉反应, 收集到 H_2 的体积 $V(\text{HX}) > V(\text{HY})$, 说明 HX 溶液的浓度较大, 则 HX 的酸性较弱, 则两种酸可能 HY 为强酸, HX 为弱酸, 或两种酸均为弱酸且 HX 的酸性较弱, A、B、C 错误; 因反应开始时, 两溶液的 pH 相等, H^+ 浓度相等, 则二者生成 H_2 的速率相等, D 正确。

10. **D** 若醋酸为强酸, 则 $0.1 \text{ L } 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中含有的 H^+ 数目为 $0.05N_A$, 但实际上醋酸为弱酸, 不完全电离, 所以该溶液中含有的 H^+ 数目小于 $0.05N_A$, A 错误; 加水稀释醋酸溶液, 促进其电离, 但电离增大幅度小于溶液体积增大幅度, 溶液中的离子总浓度减小, 导电能力减弱, B 错误; 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中加入少量水, 溶液的酸性减弱, H^+ 浓度减小, 则 OH^- 浓度增大, C 错误; 同一溶液中, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, 加水稀释, 促进醋酸电离, $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 减小, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 故该比值减小, D 正确。

11. **C** H_2A 分两步电离, 第一步 H_2A 完全电离生成 H^+ 和 HA^- , 第二步 HA^- 部分电离生成 H^+ 和 A^{2-} , 因此, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 溶液中 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{H}^+) < 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 正确; 两种溶液中均存在 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$, 但 H_2A 溶液中第一步电离产生的 H^+ 会抑制 HA^- 的电离, 故 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHA}$ 溶液中 HA^- 浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 溶液中 HA^- 浓度, B 正确; 第一步 H_2A 完全电离生成 H^+ 和 HA^- , 不存在 H_2A , C 错误; 用相同浓度的 NaOH 溶液中和 $10 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 溶液, 完全中和时应消耗 NaOH 溶液的体积为 20 mL , D 正确。

12. **C** 加入冰醋酸, 即增大反应物浓度, 平衡正向移动, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 由于醋酸的电离是吸热的, 加热, 平衡正向移动, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, A 正确; 加水稀释, 平衡正向移动, $n(\text{H}^+)$ 增大, 但 $c(\text{H}^+)$ 减小, B 正确; 加入冰醋酸, 平

平衡正向移动,但此时醋酸的浓度增大,其电离程度减小,C错误;加入少量 NaOH 固体,会消耗溶液中的 H^+ , $c(H^+)$ 减小,平衡正向移动, $c(CH_3COO^-)$ 增大,D正确。

13. B 由图可知, O 点为冰醋酸,不能导电,没有能够自由移动的离子,即 O 点醋酸没有发生电离,A 正确;溶液的导电能力越强,溶液中离子浓度越大,由图可知,溶液的导电能力: $b > a > c$,则溶液中 $c(H^+)$: $b > a > c$, B 错误;加水促进醋酸的电离,电离平衡正向移动,则醋酸的电离程度: $a < b < c$, C、D 正确。

14. (1) ④ ⑧⑨ (2) be

【解析】(1) ① 熔融的 NaCl 能完全电离,属于强电解质;② 稀硫酸是酸溶液,属于混合物,混合物既不是电解质,也不是非电解质;③ 液氯是非金属单质,单质既不是电解质,也不是非电解质;④ 冰醋酸在溶液中部分电离,属于弱电解质;⑤ 铜是金属单质,单质既不是电解质,也不是非电解质;⑥ $BaSO_4$ 难溶于水,但溶于水的 $BaSO_4$ 完全电离,属于强电解质;⑦ $NaHSO_4$ 在溶液中能完全电离,属于强电解质;⑧ 液氨在溶液中自身不能电离,属于非电解质;⑨ SO_2 自身不能发生电离,属于非电解质;⑩ $Ca(OH)_2$ 微溶于水,但溶于水的部分能完全电离,属于强电解质。

(2) 醋酸和水能以任意比例混溶,只能说明醋酸的溶解性,不能说明醋酸是弱酸,a 错误;在醋酸水溶液中还含有未电离的醋酸分子,说明醋酸在溶液中部分电离,是弱酸,b 正确;醋酸与 Na_2CO_3 溶液反应放出 CO_2 气体,只能说明醋酸的酸性强于 H_2CO_3 ,不能说明醋酸是弱酸,c 错误; $1\text{ mol} \cdot L^{-1}$ 醋酸水溶液能使紫色石蕊溶液变红色,只能说明醋酸溶液呈酸性,但不能说明醋酸是弱酸,d 错误;等体积、等 pH 的醋酸和盐酸分别与足量 NaOH 溶液充分反应,醋酸消耗的 NaOH 更多,说明醋酸的浓度大于盐酸的,则醋酸在溶液中部分电离,是弱酸,e 正确。

限时小练 12 电离平衡常数

1. B 氢氰酸(HCN)是一种弱酸,不能完全电离,因此 $0.1\text{ mol} \cdot L^{-1}$ HCN 溶液中 $c(H^+) < 0.1\text{ mol} \cdot L^{-1}$, $pH > 1$, A 错误;弱电解质的电离是吸热过程,升高 HCN 溶液温度, $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ 平衡正向移动, C 错误;温度不变,电离平衡常数不变, D 错误。

知识归纳 电离平衡常数的特点

(1) 电离平衡常数与温度有关,与浓度无关,升高温度, K 值增大。(2) 电离平衡常数反映弱电解质电离程度的相对大小, K 值越大,表示弱电解质越易电离,酸性或碱性越强。(3) 多元弱酸的各级电离常数的大小关系是 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$,故其酸性取决于第一步电离。

2. C 稀释过程中, $c(H^+)$ 减小, K_a 不变,则 $\frac{K_a}{c(H^+)}$ 增大,

A 错误; $\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)} = \frac{c(CH_3COO^-) \cdot c(H^+)}{c(CH_3COOH) \cdot c(H^+)} =$

$\frac{K_a}{c(H^+)}$,由 A 项分析可知, $\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}$ 增大, B 错误;

$\frac{c(CH_3COOH)}{c(H^+)} = \frac{c(CH_3COOH) \cdot c(CH_3COO^-)}{c(H^+) \cdot c(CH_3COO^-)} =$

$\frac{c(CH_3COO^-)}{K_a}$,稀释过程中, $c(CH_3COO^-)$ 减小, K_a 不

变,则 $\frac{c(CH_3COOH)}{c(H^+)}$ 减小, C 正确;稀释过程中,

$c(CH_3COOH)$ 减小,则 $\frac{1}{c(CH_3COOH)}$ 增大, D 错误。

3. B 向氨水中加水稀释的过程中,温度不变,则 $NH_3 \cdot H_2O$ 的电离平衡常数不变;氨水浓度越小,其电离程度越大,则 $NH_3 \cdot H_2O$ 的电离度增大;溶液总体积增大程度大于溶液中离子总数的增大程度,故溶液中的自由移动的离子浓度减小,溶液的导电性减小。故选 B。

4. C K_a 是温度的函数,故欲使 CH_3COOH 的电离度 α 和 K_a 同时增大,只能改变温度,升高温度, K_a 和 α 均增大。故选 C。

5. D 室温下,向 $0.1\text{ mol} \cdot L^{-1}$ 醋酸溶液中加入少量水时,可促进 CH_3COOH 的电离,但加水稀释,会导致 CH_3COOH 溶液的酸性减弱,故 CH_3COOH 溶液的 pH、电离度 α 都增大, D 错误。

知识归纳 外界条件对电离平衡的影响

(1) 内因。弱电解质本身的性质。(2) 外因。a. 温度:升高温度,电离平衡向电离方向移动,电离程度增大,原因是电离过程吸热。b. 浓度:加水稀释,弱电解质的浓度减小,电离平衡向电离方向移动,电离程度增大。c. 同离子效应:例如向 CH_3COOH 溶液中加入 CH_3COONa 固体,溶液中 $c(CH_3COO^-)$ 增大, CH_3COOH 的电离平衡向左移动,电离程度减小, $c(H^+)$ 减小, pH 增大。

6. D 根据电离平衡常数 $K_a(HF) > K_a(CH_3COOH) > K_a(HCN)$ 可知, HF 的酸性最强, A 错误; HF 能腐蚀玻璃是它的特性,与其电离平衡常数大小无关, B 错误;向稀醋酸溶液中滴入一滴冰醋酸, CH_3COOH 的浓度增大, CH_3COOH 的电离平衡正向移动,但浓度越大,电离程度越小,故电离程度减小, C 错误;根据强酸制弱酸的原理, CH_3COOH 比 HCN 的酸性强,故所给反应不易发生, D 正确。

7. B $HClO$ 具有强氧化性, SO_2 具有还原性,二者可发生氧化还原反应,故向 NaClO 溶液中通入少量 SO_2 ,应生成 SO_4^{2-} , A 错误;酸性 $HClO > HCO_3^-$, NaClO 溶液中

通入少量 CO_2 应生成 HCO_3^- , C 错误; 向 Na_2CO_3 溶液中滴加少量氯水, 正确的离子方程式应为 $2\text{CO}_3^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + 2\text{HCO}_3^-$, D 错误。

8. D 根据电离平衡常数可知, 酸性 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$, 故结合 H^+ 的能力: $\text{CO}_3^{2-} > \text{ClO}^- > \text{HCO}_3^-$, A 错误; 电离常数是温度的函数, 温度不变, 电离平衡常数不变, B 错误; 酸性 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$, 生成的 HClO 可以继续和 CO_3^{2-} 反应生成 HCO_3^- , C 错误; 相同温度下, 等体积、等 pH 的 HCl 和 HClO 溶液相比, HClO 的物质的量浓度更大, 则中和 NaOH 的量: $\text{HClO} > \text{HCl}$, D 正确。

9. D 二元弱酸 H_2X 的电离过程是吸热过程, 升高温度, 电离平衡正向移动, 则 K_{a1} 、 K_{a2} 均增大, A 正确; H_2X 溶液中存在电离平衡: $\text{H}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HX}^-$, 以第一步电离为主, 加入少量 KHX 固体, $c(\text{HX}^-)$ 增大, 平衡逆向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小, B 正确; $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = 2.5 \times 10^{-4}$, 由于电离程度较小, 则 $c(\text{H}^+) \approx c(\text{HX}^-)$ 、 $c(\text{H}_2\text{X}) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $c(\text{H}^+) = \sqrt{c(\text{H}_2\text{X}) \cdot K_{a1}} \approx 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = \frac{K_{a1}}{c(\text{H}^+)}$, 加水稀释过程中, $c(\text{H}^+)$ 减小, K_{a1} 不变, 故 $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 的值增大, D 错误。

10. D 电离平衡常数越大, 酸性越强, 根据三种酸的电离平衡常数可知, 酸性: $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$ 。根据“强酸制弱酸”原理, 酸性: $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCN}$, 则该反应可以进行, 但由于醋酸是弱酸, 不能拆分, 离子方程式应为 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CN}^- = \text{HCN} + \text{CH}_3\text{COO}^-$, A 错误; NaHCO_3 在水溶液中电离出 Na^+ 和 HCO_3^- , 电离方程式应为 $\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$, B 错误; 酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$, 则 Na_2CO_3 溶液与 HCN 反应只能生成 NaHCO_3 , 不能生成 H_2CO_3 , 离子方程式应为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCN} = \text{CN}^- + \text{HCO}_3^-$, C 错误; 酸性越弱, 其对应酸根离子结合 H^+ 的能力越强, 故结合质子的能力: $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{HCO}_3^- < \text{CN}^- < \text{CO}_3^{2-}$, D 正确。

11. B 温度不变, K_a 不变, A 错误; CH_3COOH 溶液中, $c(\text{H}^+) \approx c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^+) = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.01} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.32 \times 10^{-3.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 数量级为 10^{-4} , B 正确; 加水稀释, 溶液酸性减弱, $c(\text{H}^+)$ 减小, C 错误; $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, 加入少量冰醋酸, 平衡正移,

$c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 温度不变, K_a 不变, 则 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 的值减小, D 错误。

12. B 加水稀释, 促进 CH_3COOH 的电离, 但 CH_3COOH 电离增大程度小于溶液体积增大程度, 所以溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小, 温度不变, 电离平衡常数 K_a 不变, 则溶液中 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 增大, A 错误; 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中加入少量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡逆向移动, $c(\text{OH}^-)$ 减小, 则溶液中 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{K_b}{c(\text{OH}^-)}$ 增大, B 正确; 40°C 时, 在氨-水体系中不断通入 CO_2 , 随着 CO_2 的通入, 溶液碱性减弱, $c(\text{OH}^-)$ 减小, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡正向移动, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 减小, 则溶液中 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{K_b}{c(\text{NH}_4^+)}$ 减小, C 错误; 等体积、等浓度的盐酸和醋酸中溶质的物质的量相等, 分别与过量的锌片反应, 产生的 H_2 的量相同, D 错误。

13. (1) C (2) ① 能 ② 醋酸与 ClO^- 反应的离子方程式为 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{ClO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HClO}$, 该反应的化学平衡常数 $K = \frac{c(\text{HClO}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{ClO}^-) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{HClO}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{ClO}^-) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{HClO})} = 450$, 化学平衡常数较大, 说明转化较完全, 因此反应一定能发生 (3) >

【解析】(1) 升高温度, CH_3COOH 的电离平衡正向移动, 电离程度增大, 但 K_a 也增大, A 错误; 加少量的 CH_3COONa 固体, CH_3COO^- 浓度增大, 平衡逆向移动, 电离程度减小, 温度不变, K_a 不变, B 错误; 加水稀释, 平衡正向移动, 电离程度增大, 温度不变, K_a 不变, C 正确; 加少量冰醋酸, 虽然平衡正向移动, 但电离程度减小, 温度不变, K_a 不变, D 错误。

(2) ① 醋酸的电离常数大于 HClO 的电离常数, 则醋酸的酸性大于 HClO , 根据较强酸可以制较弱酸, 醋酸和 NaClO 溶液能反应。② 醋酸与 ClO^- 反应的离子方程式为 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{ClO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HClO}$, 该反应的化学平衡常数 $K = \frac{c(\text{HClO}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{ClO}^-) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{HClO}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{ClO}^-) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{HClO})} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.0 \times 10^{-8}} = 450$, 化学平衡常数较大, 说明转化较完全, 因此反应一定能发生。

(3) 温度为 T 时, CH_3COOH 的电离平衡常数为 4.0×10^{-5} , 大于 25°C 时 CH_3COOH 的电离平衡常数, 升高温度

度,电离平衡常数增大,则 $T > 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

第二节 水的电离和溶液的 pH

限时小练 13 水的电离

1. A 溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 则①②⑤不符合题意; 由题给选项分析, 带⑤的都不对, 故选 A。注: CO_2 溶于水形成 H_2CO_3 , 溶液中的 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 酸对水的电离起抑制作用。

知识归纳 水的离子积常数的特点

(1) 室温下, 任何水溶液中都存在: $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14}$ 。(2) 影响因素: 只与温度有关, 升高温度, K_w 增大。(3) 适用范围: K_w 不仅适用于纯水, 也适用于稀的电解质水溶液。(4) K_w 揭示了在任何水溶液中均存在 H^+ 和 OH^- , 温度不变, K_w 不变。

2. D 通入少量 HCl 气体, 溶液酸性增强, 抑制了水的电离, 水的电离程度减小, 温度不变, K_w 不变, A 正确; Na^+ 、 Cl^- 不影响水的电离平衡, 平衡不移动, B 正确; CH_3COONa 是强碱弱酸盐, 其水溶液显碱性, 故加入少量 CH_3COONa 固体后, 溶液的 pH 增大, C 正确; 升高温度, 水的电离平衡正向移动, K_w 是温度的函数, 温度改变, K_w 也改变, D 错误。

3. B 向水中加入稀氨水, 溶液的碱性增强, $c(\text{OH}^-)$ 升高, A 错误; 温度不变, K_w 不变, C 错误; 水的电离是吸热过程, 升高温度, 促进水的电离, K_w 增大, pH 减小, D 错误。

4. A 溶质电离出的 H^+ 或 OH^- 的浓度越大, 对水的电离的抑制程度越大。盐类水解可促进水的电离, B 不符合题意; $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中, $c(\text{H}^+) = 0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=4 的 NaHSO_4 溶液中, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH=11 的氨水中, $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。综上所述, 对水的电离的抑制作用最大的是 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸, A 符合题意, C、D 不符合题意。

5. C 水的离子积常数 K_w 是温度的函数, 只与温度有关, 温度改变, 水的离子积常数改变, 与外加酸、碱、盐以及稀释无关, 水的电离是吸热过程, 升高温度, 水的离子积常数 K_w 增大, C 符合题意。

6. B 弱电解质的电离是吸热过程, 水是弱电解质, 则水的电离是吸热过程, A 错误; 纯水的 K_w 改变时, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 仍然相等, 则水仍然呈中性, B 正确; 相同条件下, 电解质的稀溶液和纯水的 K_w 相同, 海水是电解质的稀溶液, 则相同条件下, 海水的 K_w 和纯水的 K_w 相同, C 错误; 降低温度, 水的电离程度减小, K_w 减小, $c(\text{H}^+)$ 减小, pH 增大, D 错误。

7. A 常温下, 水的离子积为 1×10^{-14} , 纯水中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的 pH=7;

升高温度, 水的电离程度增大, 水中 H^+ 浓度增大, 由 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ 可知, H^+ 浓度越大, pH 越小, 故该温度下纯水的 $\text{pH} < 7$ 。故选 A。

易错提醒 纯水中的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

水是极弱的电解质, 水的电离方程式为 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ 或 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 任何温度下, 水电离出的 H^+ 和 OH^- 的浓度都相等。

8. D 水的电离是一个吸热过程, 升高温度, 平衡正向移动, 故 $c(\text{H}^+)$ 随着温度的升高而增大, A 错误, D 正确; 任何温度下, 纯水中均存在 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, B 错误; 温度不变, K_w 不变, C 错误。

9. C 升高温度, K_w 增大, 即水的电离程度增大, 溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 均增大, A、B 错误; $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, K_w 较小, 由水电离出的 H^+ 可忽略不计, 故 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中 $c(\text{H}^+) = 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=1, C 正确; $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中, $c(\text{H}^+) = 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = 5.45 \times 10^{-13}\text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, 则 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 5.45 \times 10^{-12}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{水}}(\text{H}^+) \cdot c_{\text{水}}(\text{OH}^-) \approx 2.97 \times 10^{-23}\text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, D 错误。

10. D 室温下, 已知某溶液中由水电离生成的 H^+ 和 OH^- 的物质的量浓度的乘积为 $10^{-24}\text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, 则水电离出来的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-12}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明水的电离受到抑制, 该溶液可能呈酸性, 也可能呈碱性。 HCO_3^- 与 H^+ 、 OH^- 均可反应, 所以无论溶液呈酸性, 还是呈碱性, HCO_3^- 均不能大量存在, D 符合题意。

11. D 加入 NaHSO_4 后, 溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 增大, 从而使水的电离平衡逆向移动, 水的电离程度减小, D 错误。

12. C 从图中可以看出, c 点水的离子积为 10^{-12} , a 点水的离子积为 10^{-14} , 水的电离是吸热反应, 升高温度, 促进水的电离, 水的离子积常数增大, 所以 $T > 25$, A 错误; 升高温度, 促进水的电离, H^+ 和 OH^- 的浓度都变大, 可由 a 点变到 c 点, B 错误; c 点对应的溶液呈中性, Ba^{2+} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Br^- 能大量存在, C 正确; d 点对应的溶液呈碱性, Cu^{2+} 与 OH^- 反应, 不能大量存在, D 错误。

13. C 在溶液中, Cu^{2+} 呈蓝色, MnO_4^- 呈紫色, 在无色溶液中不能大量存在, A 不符合题意; 在酸性溶液中, NO_3^- 具有强氧化性, 能将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 不能大量共存, B 不符合题意; 常温下, 水电离产生 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-14}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中, 水的电离被抑制, 溶液可能呈酸性, 也可能呈碱性, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 在酸性或碱性溶液中都能大量存在, C 符合题意; $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} = 10^{-12}$

的溶液中, 结合水的离子积常数 K_w 可知, $c(\text{OH}^-) = 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液呈碱性, NH_4^+ 、 Mg^{2+} 不能大量存在, D 不符合题意。

14. (1) C (2) 向水中通入 HCl 气体(或加入 NaHSO₄、H₂SO₄ 等,合理即可) (3) $1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 先增大后减小(直至几乎不变) (4) 大于 K_w 随温度升高而增大 黄 中性

【解析】(1) 水的电离为吸热反应,升高温度,促进水的电离,则水中 $c(\text{H}^+)$ 大于 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液的 $\text{pH} < 7$,A 错误;升高温度,促进水的电离,溶液中水的离子积常数增大,但纯水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,且均增大,B 错误;水是弱电解质,电离程度很小,水中主要以分子形式存在,C 正确;水的离子积常数只与温度有关,与溶液酸碱性无关,所以温度不变,水的离子积常数不变,D 错误。

(2) 要使 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ 的平衡向左移动,且溶液呈酸性,应增大 $c(\text{H}^+)$,故可以向水中通入 HCl 气体,或加入 NaHSO₄、H₂SO₄ 等,增大 $c(\text{H}^+)$ 。

(3) 根据公式 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$,可得 $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;向其中加入 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液直至过量,酸和碱会抑制水的电离,加入盐酸会消耗 NaOH 生成 NaCl,溶液的碱性逐渐减弱,转变为中性,盐酸过量时溶液转变为酸性,故水的电离程度先增大后减小。

(4) 水的电离是吸热过程,水的离子积常数 K_w 随温度升高而增大,因此该地的温度高于 25°C ;该温度下水的 $\text{pH} < 7$,但溶液仍呈中性,因此 pH 试纸仍为黄色。

限时小练 14 溶液的酸碱性 with pH

1. A 中性溶液中, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$,A 正确。盐溶液可能显酸性、碱性或中性,如 Na₂CO₃ 溶液显碱性,B 错误。pH=3 的酸与 pH=11 的碱等体积混合,所得溶液的酸碱性取决于酸和碱的相对强弱(即电离常数的大小),若强弱相同,则呈中性;若酸较弱,则酸过量,溶液呈酸性;若碱较弱,则碱过量,溶液呈碱性,C 错误。只有在常温下,pH=7 的溶液才是中性的,D 错误。

易错提醒 混合溶液酸碱性的判断方法

当酸是弱酸或碱是弱碱时,pH=3 的酸与 pH=11 的碱等体积混合所得溶液的酸碱性,不是由生成的盐的水解决定的,而是由较弱的酸或碱的过量部分决定的,因为它们原溶液中已电离部分恰好反应,相比电离的部分,未电离部分更多,所以剩余的酸或碱的量决定了溶液的酸碱性。

2. C 氯水中含有的 HClO 具有漂白性,能使 pH 试纸褪色,故不能用 pH 试纸测氯水的 pH,A 错误;广泛 pH 试纸可粗略测定溶液的酸碱性,测定数值为整数,不能精确到小数,B 错误;pH 计是精确测定溶液 pH 的仪器,

C 正确;用湿润的 pH 试纸测定溶液的 pH,测量时会将待测溶液稀释,若待测溶液呈中性,则不会产生误差,D 错误。

易错提醒 使用 pH 试纸的注意事项

(1) 不能润湿。用湿润的 pH 试纸测定溶液的 pH 时,不一定都产生误差。(2) 不能用于测量具有强氧化性的液体,如氯水等。

3. C 在 100°C 时,纯水的 $\text{pH}=6$,呈中性,该温度下 $\text{pH}=7$ 时,溶液呈碱性,故温度未知的情况下,不能根据 pH 大小判断溶液的酸碱性,A 错误;常温下,中性溶液中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,温度未知的情况下,中性溶液中不一定有 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,B 错误;在 100°C 时,纯水的 $\text{pH}=6$,呈中性,D 错误。

易错提醒 判断溶液酸碱性的注意事项

pH 的大小和温度有关,温度未知的情况下,不能根据 pH 大小判断溶液酸碱性,也不能根据 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 来判断溶液酸碱性,只能根据 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 相对大小来判断。

4. A 人体血液是弱碱性缓冲体系,静脉滴注生理盐水,血液被稀释,血液的 pH 不会增大,A 错误;血液中 CO₂ 浓度增大,根据勒夏特列原理,缓冲体系的平衡正向移动,血液中 $c(\text{H}^+)$ 增大,pH 减小,B 正确;人体酸中毒时,血液中 $c(\text{H}^+)$ 增大,注射 NaHCO₃ 溶液,HCO₃⁻ 与 H⁺ 结合, $c(\text{H}^+)$ 降低,可以减缓症状,C 正确;人体代谢的碱性物质进入血液后,结合 H⁺, $c(\text{H}^+)$ 降低,使上述平衡向右移动,D 正确。

5. A 纯水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,溶液呈中性, 100°C 时水的离子积 $K_w = 10^{-12}$,水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6$,即 100°C 时 pH 约为 6 的纯水呈中性,A 正确;pH=2 的盐酸和醋酸中,醋酸的浓度大于盐酸,醋酸为弱酸,稀释促进醋酸的电离,醋酸溶液的酸性增强,所以均稀释至 100 mL,所得醋酸的 pH 略小,B 错误;酸性溶液无论怎么稀释,最终仍然呈酸性,不可能呈碱性,则 1 mL $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸稀释至 1 000 mL,所得溶液的 pH 约为 7,C 错误;电解质溶液的导电能力与离子浓度成正比,与电解质强弱无关,D 错误。

6. C 温度未知,pH>7 的溶液不一定呈中性,A 错误;加入少量 NaH₂PO₄ 固体,H₂PO₄⁻ 浓度增大,抑制 H₃PO₄ 的电离,溶液的酸性减弱,B 错误;常温下,pH=4 的 H₂SO₄ 溶液中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,C 正确;常温下,A 和 B 的电离程度不确定,则混合液的 pH 不一定等于 7,D 错误。

7. B 100°C 时, $K_w = 10^{-12}$, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 pH 为 6 的纯水呈中性,A 错误;

pH=2 的盐酸和醋酸中,醋酸的浓度较大,分别加水稀释至原来的 100 倍,所得溶液中醋酸的 pH 小,C 错误;常温下,加水稀释碱性溶液,溶液的 pH 只能无限接近于 7,不会出现小于 7 的情况,D 错误。

易错提醒 加水稀释溶液时的 pH 变化

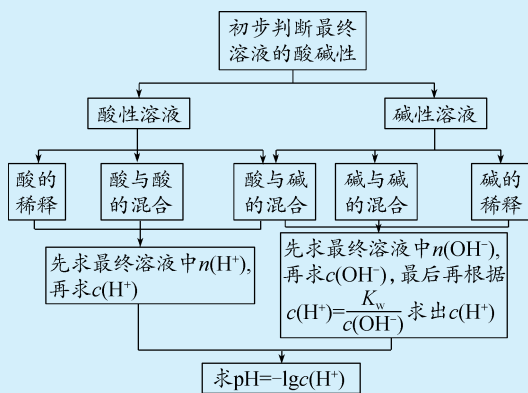
常温下,加水稀释酸性溶液,溶液的 pH 增大,无限稀释,溶液的 pH 只能接近 7,不能大于 7;同样,加水稀释碱性溶液,溶液的 pH 减小,无限稀释,溶液的 pH 只能接近 7,不能小于 7。

8. D 溶液的酸碱性只能依据 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 相对大小来判断,不能只依据 $c(\text{H}^+)$ 来决定,A 错误;盐酸是强酸,25 °C 时,pH=3 的盐酸稀释到原来体积的 10 倍,pH 应改变一个单位,所得溶液 pH=4,B 错误;0.2 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中 H^+ 浓度为 0.4 mol · L⁻¹,与等体积水混合后, H^+ 浓度变为 0.2 mol · L⁻¹,溶液 pH<1,C 错误;水的电离是吸热反应,升高温度促进水的电离,且水的离子积常数只与温度有关,与溶质无关,故 25 °C 时溶液的 K_w 小于 100 °C 时溶液的 K_w ,D 正确。

9. D 25 °C 时,0.2 mol · L⁻¹ Ba(OH)₂ 溶液和 0.2 mol · L⁻¹ HCl 溶液等体积混合, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,碱过量,溶液显碱性,则所得溶液的 pH>7,A 错误;25 °C 时,0.2 mol · L⁻¹ NaOH 溶液与 0.2 mol · L⁻¹ CH₃COOH 溶液恰好中和,生成 CH₃COONa,溶液显碱性,故所得溶液的 pH>7,B 错误;100 °C 时,pH=10 的 NaOH 溶液中, $c(\text{OH}^-) = \frac{1 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-10}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,pH=2 的 H₂SO₄ 溶液中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,恰好中和,溶液呈中性,100 °C 时中性溶液的 pH=6,C 错误;25 °C 时,pH=12 的氨水和 pH=2 的 H₂SO₄ 溶液等体积混合,氨水过量,溶液显碱性,故所得溶液的 pH>7,D 正确。

10. C 若醋酸是强电解质,则 pH=3 的醋酸溶液加水稀释 100 倍,pH=5,实际上醋酸是弱电解质,所以稀释后 pH<5,A 错误;将 pH=4 的 H₂SO₄ 溶液加水稀释 100 倍,则溶液的 pH=6,溶液中 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以溶液中由水电离产生的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,B 错误;将 1 L 0.1 mol · L⁻¹ 的 Ba(OH)₂ 溶液稀释为 2 L,溶液中 $c(\text{OH}^-) = \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L}}{2 \text{ L}} \times 2 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以 pH=13,C 正确;pH=8 的 NaOH 溶液稀释 100 倍,溶液仍然是碱性溶液,不可能变成酸性溶液,其溶液的 pH>7,D 错误。

方法技巧 溶液 pH 的计算思路



11. A 某温度下, $K_w = 1 \times 10^{-13}$,pH=12 的 NaOH 溶液中 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{1 \times 10^{-13}}{1 \times 10^{-12}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,0.05 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中 $c(\text{H}^+) = 2 \times 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,NaOH 溶液与 H₂SO₄ 溶液按一定比例混合,所得溶液 pH=11,说明混合后 NaOH 有剩余, $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{1 \times 10^{-13}}{1 \times 10^{-11}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,设 NaOH 溶液与 H₂SO₄ 溶液的体积分别为 $x \text{ L}$ 、 $y \text{ L}$,则 $\frac{0.1x - 0.1y}{x + y} = 0.01$, $\frac{x}{y} = \frac{11}{9}$,A 正确。

12. C 由图可知,pH=2 的 HA、HB、HC 溶液分别稀释 100 倍,即 $\lg \frac{V}{V_0} = 2$,HA 的 pH 变为 4,说明 HA 是强酸,HB、HC 的 pH 增大但小于 4,则 HB、HC 是弱酸,HB 的 pH 变化比 HC 的大,则 HB 的酸性比 HC 的强,所以常温下, $K_a(\text{HB}) > K_a(\text{HC})$,A 正确;对于 HC,浓度越小,电离度越大,加水不断稀释,a 点浓度大于 b 点浓度,则 HC 的电离度为 a 点 < b 点,B 正确;由于 HA 为强酸,HC 为弱酸,升高温度,强酸不存在电离平衡, $c(\text{A}^-)$ 不变,而升高温度促进 HC 的电离, $c(\text{C}^-)$ 增大,则当 $\lg \frac{V}{V_0} = 4$ 时,3 种溶液同时升高温度, $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{C}^-)}$ 减小,C 错误;a 点时 HC 的浓度比 b 点时 HC 的浓度大,a 点对水电离的抑制作用大,故 a 点由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 小于 b 点,D 正确。

13. C 中性溶液中, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, $\text{AG} = \lg 1 = 0$,A 正确;碱性溶液中, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} < 1$, $\text{AG} < 0$,B 正确;AG 越大, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$ 的值越大,溶液碱性越弱,酸性越强,C 错误;常温下,0.1 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) =$

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{AG} = \lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} = \lg \frac{10^{-13}}{0.1} = -12$, D 正确。

14. (1) D (2) 6.0×10^{-3} 0.62

【解析】(1) 盐酸是一元强酸, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一元弱碱, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中 $c(\text{H}^+)$ 大于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中 $c(\text{OH}^-)$, 则由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 为 ③ < ①, A 错误; ① 稀释到原来的 100 倍, 浓度变为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一元弱碱, 则其 $\text{pH} < 11$, 其 pH 与 ② 不同, B 错误; ① 与 ③ 等体积混合, 生成 NH_4Cl 溶液, 则混合溶液的 $\text{pH} < 7$, C 错误; ② 与 ④ 等体积混合后氨水过量, 溶液呈碱性, 混合溶液的 $\text{pH} > 7$, D 正确。

(2) 已知 25°C , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, H_2SO_3 的 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ 。若氨水的浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于其电离常数很小, 溶液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度可近似认为是 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据电离平衡常数可知, 溶液中的 $c(\text{NH}_4^+) \approx c(\text{OH}^-) = \sqrt{2.0 \times 1.8 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将 SO_2 通入该氨水中, 当 $c(\text{OH}^-)$ 降至 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}^+)} = \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-7}} = 0.62$ 。

限时小练 15 酸碱中和滴定

1. A 25 mL 的滴定管尖嘴部分没有刻度, 液面恰好在 5 mL 刻度处, 若把滴定管内溶液全部放入烧杯中, 放出液体的体积大于 20 mL, 再用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液进行中和, 所需 NaOH 溶液的体积应大于 20 mL。故选 A。

2. C KMnO_4 溶液具有强氧化性, 会使橡胶氧化, 所以要用酸式滴定管盛装, 图示操作方法合理, A 正确; 碱式滴定管排气泡的方法就是将橡胶管弯曲使玻璃尖嘴斜向上, 轻轻挤压玻璃球使尖嘴部分充满液体, 图示操作方法合理, B 正确; 滴入半滴 NaOH 溶液, 溶液由无色变为粉红色, 且半分钟内红色不褪去, 即达到滴定终点, C 错误; 滴定管读数时是从上往下读, 并且精确到小数点后两位, 图示读数为 19.60 mL, D 正确。

3. D KMnO_4 溶液本身为紫红色, 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 发生氧化还原反应生成淡粉色的 Mn^{2+} , 所以该滴定实验不需要指示剂, A 正确; 滴定管使用前需检验是否漏液, 防止漏液造成读数不准确, B 正确; 滴定终点时, 仰视读数, 消耗的标准溶液的体积偏大, 所测 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的浓度偏高, C 正确; KMnO_4 溶液具有强氧化性, 会腐蚀碱式滴定管的橡胶管, 只能装在酸式滴定管中, 待测液装在锥形瓶中, 在润洗、调零和赶出气泡时会用到烧杯, 故该实验用到的玻璃仪器有酸式滴定管、锥形瓶和烧杯, 不

需要碱式滴定管, D 错误。

4. C 用 H_2O_2 滴定 KI 溶液, 若用淀粉作指示剂, 反应开始生成的 I_2 遇淀粉, 溶液变为蓝色, 只能说明有 I_2 生成, 但无法确定滴定终点, A 错误; 酸性 KMnO_4 溶液与 NaHSO_3 溶液完全反应时, 再滴入酸性 KMnO_4 溶液, 过量的酸性 KMnO_4 溶液会使溶液变为浅紫色, 则滴定时不需要指示剂即可完成测量实验, B 错误; 用 FeCl_3 溶液滴定 KI 溶液时, 若用 KSCN 溶液作指示剂, 过量的 FeCl_3 溶液与 KSCN 溶液反应, 使溶液变为红色, 可以确定滴定达到终点, C 正确; 强酸溶液与弱碱溶液完全反应时生成强酸弱碱盐, 强酸弱碱盐溶液呈酸性, 若用酚酞作指示剂, 无法判断反应的终点, 应选用甲基橙作指示剂, D 错误。

5. B 中和滴定实验中指示剂不宜加入过多, 否则影响实验结果, 通常控制在 1~2 滴, 不是 1~2 mL, A 错误; 滴定前读标准液体积时仰视, 滴定后读标准液体积时俯视, 则消耗的标准液的体积偏小, 使待测液浓度测定结果偏低, C 错误; NaHSO_3 溶液与 H_2O_2 溶液反应生成 Na_2SO_4 和 H_2O , 无明显现象, 不能探究浓度对反应速率的影响, D 错误。

易错提醒 酸碱指示剂使用时的注意事项

酸碱指示剂一般是有机弱酸或弱碱, 通常只能加入 1~2 滴, 不能加入太多, 否则它们本身会消耗较多的碱或酸, 影响滴定结果。

6. D 用已知浓度的 NaOH 溶液测定某 H_2SO_4 溶液的浓度, H_2SO_4 溶液放在锥形瓶中, A、C 错误; NaOH 标准溶液在滴定管中, 为了防止 NaOH 溶液与酸式滴定管玻璃塞中的 SiO_2 发生反应, 要使用碱式滴定管, 选择乙, B 错误; 指示剂应选择颜色变化明显的酚酞或甲基橙, 不能选用石蕊, D 正确。

知识归纳 常用的酸碱指示剂及变色范围

指示剂	变色范围的 pH		
石蕊	<5.0 红色	5.0~8.0 紫色	>8.0 蓝色
甲基橙	<3.1 红色	3.1~4.4 橙色	>4.4 黄色
酚酞	<8.2 无色	8.2~10.0 浅红色	>10.0 红色

石蕊一般不能用于指示终点, 若终点溶液呈中性, 选甲基橙和酚酞都可以; 若终点溶液呈酸性, 应选甲基橙; 若终点溶液呈碱性, 应选酚酞。

7. C 根据 $c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$ 分析不当操作对 $V(\text{标准})$ 的影响, 以此判断待测液浓度的误差。滴定前标准液凹液面最低处与 0 刻度线相切, 对结果没有影响, A 不符合题意; 盛未知浓度溶液的锥形瓶里有少量蒸馏水不影响 $V(\text{标准})$, 对结果没有影响, B 不符合题

意;滴定管用蒸馏水冲洗后即注入标准液,即没有用标准液润洗,导致标准液浓度偏小, $V(\text{标准})$ 偏大,待测液浓度结果偏大,C符合题意;滴定终点读数时,俯视滴定管刻度,其他操作正确,导致 $V(\text{标准})$ 偏小,结果偏小,D不符合题意。

方法技巧 酸碱中和反应误差的判断方法

酸碱中和反应是用已知浓度酸(或碱)来测定未知浓度的碱(或酸)的实验方法。依据原理 $c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准}) = c(\text{待测}) \cdot V(\text{待测})$, 所以 $c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$, 因 $c(\text{标准})$ 与 $V(\text{待测})$ 已确定,因此只要分析出不正确操作引起 $V(\text{标准})$ 的变化,即可分析出结果。

8. D 用酚酞作指示剂滴至红色刚变无色时,立即停止滴加盐酸,可能造成消耗的 $V(\text{酸})$ 偏小,根据 $c(\text{碱}) = \frac{c(\text{酸}) \cdot V(\text{酸})}{V(\text{碱})}$ 分析可知, $c(\text{碱})$ 偏小,A不符合题意;用蒸馏水洗净锥形瓶后,再用NaOH溶液润洗,而后装入一定体积的NaOH溶液进行滴定,则待测液中NaOH的物质的量偏大,造成消耗的 $V(\text{酸})$ 偏大,根据 $c(\text{碱}) = \frac{c(\text{酸}) \cdot V(\text{酸})}{V(\text{碱})}$ 分析可知, $c(\text{碱})$ 偏大,B不符合题意;用蒸馏水洗净酸式滴定管后,装入标准盐酸进行滴定,标准盐酸被稀释了,浓度偏小,造成消耗的 $V(\text{酸})$ 偏大,根据 $c(\text{碱}) = \frac{c(\text{酸}) \cdot V(\text{酸})}{V(\text{碱})}$ 分析可知, $c(\text{碱})$ 偏大,C不符合题意。

9. C 滴定前平视读数,滴定后仰视读数,造成 $V(\text{标准})$ 偏高,根据 $c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$ 可知, $c(\text{待测})$ 偏高,A不符合题意;滴定结束后,滴定管尖嘴处有一悬挂液滴,造成 $V(\text{标准})$ 偏高,则 $c(\text{待测})$ 偏高,B不符合题意;取NaOH溶液时先平视读数,后仰视读数,会使NaOH溶液的体积 $V(\text{待测})$ 偏高,则 $c(\text{待测})$ 偏低,C符合题意;盛NaOH溶液的锥形瓶滴定前用NaOH溶液润洗2~3次,会使NaOH的物质的量偏多,造成消耗盐酸的体积 $V(\text{标准})$ 偏大,则 $c(\text{待测})$ 偏高,D不符合题意。

10. B 由于KOH的摩尔质量大于NaOH的,将会使配制的标准碱液的 $c(\text{OH}^-)$ 偏小,滴定时消耗NaOH标准溶液的体积偏大,导致测定结果偏高,A不符合题意;滴定终点读数时俯视滴定管的刻度线,使消耗NaOH标准溶液的体积偏小,测定结果偏低,B符合题意;用待测液润洗锥形瓶,将使盐酸的物质的量偏大,消耗NaOH标准溶液的体积偏大,测定结果偏高,C不符合题意;盛装待测液的锥形瓶用蒸馏水洗净后残留有一定量的水,未改变待测液中盐酸的物质的量,所以不改变消耗NaOH标准溶液的体积,对测定结果无影响,D不符合

题意。

11. B NaOH溶液中加入10 mL水,溶质的量不变,消耗标准盐酸的体积不变;敞口隔夜放置的NaOH溶液会变质生成 Na_2CO_3 ,酚酞作指示剂,用盐酸滴定时, Na_2CO_3 与盐酸反应只能生成 NaHCO_3 ,消耗的盐酸偏少,所以 V_3 不能用。故选B。

12. C 由图可知,滴定前溶液的 $\text{pOH}=1$,则 $\text{pH}=14-1=13$,A错误;滴定前溶液的 $\text{pOH}=1$, $c(\text{OH}^-)=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则20 mL NaOH溶液的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,若盐酸标准溶液的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则恰好反应时需要盐酸的体积 $=\frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \text{ mL}}{0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}=200 \text{ mL}$, $x=200$,B错误;若盐酸标准溶液的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则达到滴定终点时需要20 mL盐酸,若少滴了一滴(1 mL约为25滴)盐酸,则溶液中 OH^- 过量,

$$c(\text{OH}^-) \approx \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{1}{25} \text{ mL}}{20 \text{ mL} + 20 \text{ mL}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$\text{pOH}=4$,则 pH 约等于10,C正确;滴定过程中一定要始终观察溶液中的颜色变化,便于观察滴定终点,D错误。

13. (1) 甲 胶头滴管、100 mL容量瓶 (2) 8 (3) 酚酞 (4) 当滴入最后半滴NaOH标准溶液时,溶液由无色变为浅红色,且半分钟内溶液不褪色 (5) 26.10 (6) 36 (7) CD (8) C

【解析】(1) 白醋要用酸式滴定管量取,选用图中甲滴定管量取10.00 mL白醋后,将白醋稀释至100 mL时,需要使用的玻璃仪器有烧杯、玻璃棒、胶头滴管和100 mL容量瓶。

(2) $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_a} = \frac{c(\text{H}^+)}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{1}{1.8 \times 10^3}$, 可得 $c(\text{H}^+) = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则此时溶液的 $\text{pH}=8$ 。

(3) 用NaOH溶液滴定醋酸溶液,恰好中和时生成醋酸钠,溶液呈碱性,应该选酚酞作指示剂。

(4) 酚酞遇碱变红,则滴定达到终点时的现象是当滴入最后半滴NaOH溶液时,溶液由无色变为浅红色,且半分钟内溶液不褪色。

(5) 滴定开始和结束时,碱式滴定管中的液面读数分别为0.00 mL和26.10 mL,所用NaOH溶液的体积 $=26.10 \text{ mL} - 0.00 \text{ mL} = 26.10 \text{ mL}$ 。

(6) 3次滴定所消耗 $0.06000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH标准溶液的体积分别是24.99 mL、25.01 mL、23.70 mL,第3次实验消耗NaOH标准溶液的体积误差较大,舍去,则消耗NaOH标准溶液的体积 $=\frac{24.99 + 25.01}{2} \text{ mL} = 25.00 \text{ mL}$,测得稀释后白醋中醋酸的浓度 $=\frac{25.00 \text{ mL} \times 0.06000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{25.00 \text{ mL}} =$

$0.060\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 转化为国家标准, 该白醋中醋酸的浓度 $= \frac{0.060\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 60\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1\ 000\ \text{mL} \cdot \text{L}^{-1}} \times \frac{100\ \text{mL}}{10\ \text{mL}} =$

$0.036\ 00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} > 0.035\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 该白醋符合国家标准, 则该品牌白醋中醋酸含量为 $36\ \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

(7) 取待测液的滴管, 取液前滴定管尖嘴处无气泡, 取液后尖嘴处出现气泡, 则量取的待测液体积偏小, 会造成消耗标准 NaOH 溶液的体积偏小, 所测白醋中醋酸的浓度数值偏低, A 不符合题意; 滴定前盛放白醋稀溶液的锥形瓶用蒸馏水洗净后没有干燥, 对测定结果无影响, B 不符合题意; 碱式滴定管未用 NaOH 标准溶液润洗就直接注入 NaOH 标准溶液, NaOH 溶液被蒸馏水稀释, 会造成消耗标准 NaOH 溶液的体积偏大, 则所测白醋中醋酸的浓度数值会偏高, C 符合题意; 读取 NaOH 溶液体积时, 开始时俯视读数, 滴定结束时仰视读数, 读取的读数偏大, 消耗 NaOH 标准溶液的体积偏大, 则所测白醋中醋酸的浓度数值会偏高, D 符合题意。

(8) 50 mL 的酸式滴定管中, 50 mL 以下有一段没有刻度线, 当其中盛有溶液, 液面恰好在 10.00 mL 刻度处, 把管内液体全部放出, 用量筒接收, 得到溶液的体积大于 $50\ \text{mL} - 10\ \text{mL} = 40\ \text{mL}$ 。故选 C。

第三节 盐类的水解

限时小练 16 盐类的水解

1. B NH_4Cl 是强酸弱碱盐, NH_4^+ 水解导致溶液呈酸性, A 错误; Na_2SO_4 是强酸强碱盐, Na^+ 和 SO_4^{2-} 都不水解, 其水溶液呈中性, B 正确; CH_3COONa 是强碱弱酸盐, CH_3COO^- 水解导致溶液呈碱性, C 错误; NaHSO_4 是强酸的酸式盐, HSO_4^- 电离出的 H^+ 使溶液呈酸性, D 错误。

2. B ①中 CO_3^{2-} 水解分步进行, 且以第一步水解为主, 则水解的离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, ①错误; 水解反应为可逆反应, 应用可逆符号“ \rightleftharpoons ”, ④错误。故选 B。

3. D 在 $1\ \text{L}\ 0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{NaHCO}_3$ 溶液中, 含有 $0.1\ \text{mol}\ \text{NaHCO}_3$, 1 个 HCO_3^- 水解生成 1 个 OH^- , 但 H_2O 也会电离出 OH^- , 阴离子总数大于 $0.1\ \text{mol}$, 总数大于 $0.1N_A$, A 错误; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子是多个 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的聚集体, 且 FeCl_3 的水解是可逆的, 故 $16.25\ \text{g}$ (即 $0.1\ \text{mol}$) FeCl_3 水解生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子数小于 $0.1N_A$, B 错误; NaOH 溶液中 NaOH 和水中都含有氧原子, 所以 $100\ \text{mL}\ 0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{NaOH}$ 水溶液中含有氧原子数大于 $0.01N_A$, C 错误; 常温下, 将 $1\ \text{mol}\ \text{CH}_3\text{COONa}$ 溶于稀醋酸中, Na^+ 不水解, $n(\text{Na}^+) = 1\ \text{mol}$, 根据电荷守恒有 $n(\text{H}^+) + n(\text{Na}^+) =$

$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) + n(\text{OH}^-)$, 溶液呈中性, $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$, 则 $n(\text{Na}^+) = n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1\ \text{mol}$, 故溶液中含 CH_3COO^- 数目为 N_A , D 正确。

4. B NaHCO_3 溶液中, HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, 溶液显碱性, NaHSO_3 溶液中, HSO_3^- 的电离程度大于其水解程度, 溶液显酸性, 滴加酚酞后只有溶液 $\text{pH} > 8.2$ 时, 才能变红, 故向两溶液中滴加酚酞后只有大于 $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{NaHCO}_3$ 溶液变红, A 错误; NaHCO_3 溶液与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCO_3 白色沉淀, NaHSO_3 溶液与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaSO_3 白色沉淀, B 正确; 向 NaHCO_3 溶液中滴加氯水产生能使澄清石灰水变浑浊的 CO_2 气体, 而向 NaHSO_3 溶液中滴加氯水会发生氧化还原反应, 生成 Na_2SO_4 , 无气体产生, C 错误; NaHCO_3 溶液呈碱性, NaHSO_3 溶液呈酸性, 两溶液的浓度相等时, Na^+ 浓度相等, H^+ 浓度不相等, 则所含阳离子的总浓度不相等, D 错误。

5. B 石蕊是一种酸碱指示剂, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 相对大小改变会使石蕊颜色发生变化, NH_4Cl 溶液中由于 NH_4^+ 发生水解而使溶液呈酸性, 即 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 。故选 B。

6. D Na_2CO_3 水解的实质是 CO_3^{2-} 结合水电离出的 H^+ 生成弱电解质, 促进水的电离, D 错误。

7. C HCO_3^- 既能发生电离又能发生水解, $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, A 错误; NaNO_3 为强酸强碱盐, 不发生水解, B 错误; Al^{3+} 属于弱碱的阳离子, 一定能水解, C 正确; 弱酸对应的钠盐可发生水解, 如 Na_2CO_3 溶液可发生水解反应, D 错误。

8. B KCl 属于强酸强碱盐, 不发生水解, 溶液中有 K^+ 、 Cl^- 、 H^+ 和 OH^- , 共有 4 种离子; Na_2CO_3 属于强碱弱酸盐, 能发生水解, 溶液中有 Na^+ 、 H^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 OH^- , 共有 5 种离子; NaCl 属于强酸强碱盐, 不发生水解, 溶液中有 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 和 OH^- , 共有 4 种离子; CH_3COONa 属于强碱弱酸盐, 能发生水解, 溶液中有 Na^+ 、 CH_3COO^- 、 H^+ 和 OH^- , 共有 4 种离子; 结合以上分析可知, 含离子种类最多的是 Na_2CO_3 溶液。故选 B。

9. C 醋酸是弱酸, 存在电离平衡, 而醋酸钠是强电解质, 完全电离, 则相同浓度的溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$: ① < ②, A 错误; 醋酸的酸性强于碳酸, 所以 Na_2CO_3 的水解程度大于醋酸钠, 则相同浓度的溶液中 pH 大小为 ① < ② < ③, B 错误; 醋酸电离出 H^+ , 抑制水的电离, 醋酸钠和 Na_2CO_3 水解, 促进水的电离, 同浓度的 Na_2CO_3 水解程度大于醋酸钠, 则水的电离程度为 ① < ② < ③, C 正确; ①与②等体积混合, 溶液显酸性, 即电

离程度大于水解程度, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$, D 错误。

10. B 根据物质的组成可知, ② $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、③ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中 NH_4^+ 的浓度比其他物质溶液中 NH_4^+ 的浓度大, ② $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中 CO_3^{2-} 的水解促进 NH_4^+ 水解, 因此② $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中 NH_4^+ 的浓度比③ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中的小; ④ NH_4NO_3 中 NH_4^+ 正常水解, ⑤ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 中阴、阳离子相互促进水解, NH_4^+ 浓度较小, ① NH_4HSO_4 中 NH_4^+ 水解受到 H^+ 的抑制, 故物质的量浓度相同的各物质的溶液中, NH_4^+ 浓度由大到小的是③②①④⑤, B 正确。

方法技巧 盐类水解的规律

(1) “谁弱谁水解, 越弱越水解”。如酸性: $\text{HCN} < \text{CH}_3\text{COOH}$, 则相同条件下碱性: $\text{NaCN} > \text{CH}_3\text{COONa}$ 。
(2) 强酸的酸式盐只电离, 不水解, 溶液显酸性。如 NaHSO_4 在水溶液中: $\text{NaHSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 。
(3) 弱酸的酸式盐溶液的酸碱性, 取决于酸式酸根离子的电离程度和水解程度的相对大小。
① 若电离程度小于水解程度, 溶液呈碱性。如 NaHCO_3 溶液中: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ (次要), $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ (主要)。
② 若电离程度大于水解程度, 溶液显酸性。如 NaHSO_3 溶液中: $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ (主要), $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$ (次要)。
(4) 相同条件下的水解程度: 正盐 > 相应酸式盐, 如 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^-$ 。
(5) 水解程度: 相互促进水解的盐 > 单独水解的盐 > 水解相互抑制的盐。如 NH_4^+ 的水解: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 。

11. B 常温下, HA 溶液和 NaOH 溶液等浓度、等体积混合的产物是 NaA, 混合溶液的 $\text{pH} = 9$, 说明生成了强碱弱酸盐, 则 HA 为弱酸。NaA 溶液的 $\text{pH} = 9$, 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, A^- 部分水解, 则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$, 由于水的电离是微弱的, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, A 错误; 根据电荷守恒和元素守恒可推出关系式: $c(\text{HA}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, B 正确; 常温下, 混合溶液 $\text{pH} = 9$, 则 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 水电离产生的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误; 二者恰好中和生成 NaA, NaOH 溶液不过量, D 错误。

12. B 由 HX 的电离常数可知, HX 是弱酸, 故 NaX 溶液中 X^- 发生水解, 则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-)$, A 错误; 根据电离常数越大, 酸性越强, 由表格中电离常数的大小判断, 酸性为 $\text{H}_2\text{Y} > \text{HX} > \text{HY}^-$, 相对强的酸可以制相对弱的酸, B 正确; 相同物质的量浓度的 Na_2Y 、 Na_2Z 溶液, 由表格中电离常数的大小判断, 酸性为 $\text{HZ}^- > \text{HY}^-$, 则

Na_2Y 水解程度大, 水解程度越大, pH 越大, pH 为 $\text{Na}_2\text{Y} > \text{Na}_2\text{Z}$, C 错误; 根据电离常数越大, 酸性越强, pH 越小, 则 pH 为 $\text{H}_2\text{Y} > \text{H}_2\text{Z}$, D 错误。

13. D 电离常数越大, 酸性越强, 根据表中数据可知, 酸性 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$ 。酸性 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCN}$, 由于醋酸是弱酸, 在离子方程式中不可拆分, 反应的离子方程式是 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{CH}_3\text{COO}^-$, A 错误; 酸性 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN}$, 则 NaHCO_3 的水解程度小于 NaCN 的, 水解程度越大, pH 越大, 则 pH 为 $\text{NaHCO}_3 < \text{NaCN}$, B 错误; 根据电离常数可知, 酸性为 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$, 则 Na_2CO_3 溶液与 HCN 反应只能生成 NaHCO_3 , 不能生成 H_2CO_3 , 离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{HCO}_3^-$, C 错误; 酸性越弱, 其对应酸根离子的水解程度越强, 结合 H^+ 的能力越强, 所以结合质子的能力 $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{HCO}_3^- < \text{CN}^- < \text{CO}_3^{2-}$, D 正确。

14. (1) = 促进

(2) 碱 $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$

(3) $\text{Al}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$

(4) $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCN} > \text{NaHCO}_3 > \text{CH}_3\text{COONa}$

【解析】(1) 相同条件下, CH_3COOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数相同, 则 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液中 NH_4^+ 和 CH_3COO^- 的水解程度相同, 则 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液的 $\text{pH} = 7$, 由于存在盐类的水解, 故对水的电离有促进作用。

(4) 酸性 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$, 弱酸的酸性越强, 对应强碱弱酸盐溶液的碱性越弱, 故等浓度的 NaCN 、 CH_3COONa 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 溶液 pH 从大到小顺序为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCN} > \text{NaHCO}_3 > \text{CH}_3\text{COONa}$ 。

限时小练 17 盐类水解的影响因素及应用

1. C 由于 NH_4^+ 发生水解 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, 使得 $c(\text{NH}_4^+) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 如果要使 $c(\text{NH}_4^+)$ 更接近于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 需要使 NH_4^+ 的水解平衡逆向移动。加入少量盐酸, 溶液中 H^+ 浓度增大, NH_4^+ 的水解平衡逆向移动, 可使 $c(\text{NH}_4^+)$ 更接近于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。故选 C。

2. A 向 Na_2S 溶液中加入少量 Na_2S 固体, Na_2S 的浓度增大, 水解程度减小, A 错误; 盐类水解是吸热反应, 升高温度, Cu^{2+} 水解程度增大, 溶液中 H^+ 浓度增大, pH 减小, B 正确; 加水稀释, 可以促进 CH_3COO^- 水解, 但溶液中 CH_3COO^- 和 OH^- 的浓度均减小, 温度不变, K_w 不变, 则溶液中 H^+ 浓度增大, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{H}^+)}$ 的比值减小, C 正确; 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaB 溶液的 $\text{pH} = 8$, 溶液呈碱性, 说明 NaB 为强碱弱酸盐, 即 HB 为弱酸, 溶

液中存在元素守恒: $c(\text{Na}^+) = c(\text{B}^-) + c(\text{HB}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

3. A NH_4Cl 溶液中存在: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, 且稀释溶液对盐类水解起到促进作用。已知 NH_4Cl 溶液中存在: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, 加入适量的水, 水解平衡正向移动, 根据勒夏特列原理可知, 平衡移动的幅度小于水的增加量, 故 $c(\text{H}^+)$ 减小, $n(\text{NH}_4^+)$ 减小, A 错误; 水的离子积常数是温度的函数, 故该温度下, 水的离子积常数 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, B 正确; NH_4Cl 溶液呈酸性, 故生活中可用该溶液来除铁锈, C 正确; 根据电荷守恒可知, NH_4Cl 溶液中一定存在 $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, D 正确。

4. C 升高温度, CH_3COONa 水解程度增大, $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ 平衡右移, $c(\text{OH}^-)$ 增大, A 错误; 升高温度, 促进水的电离, pH 减小, 但是纯水中始终是 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, B 错误; 升高温度, CH_3COONa 水解程度增大, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 水的电离程度也增大, K_w 增大, 图中 CH_3COONa 溶液的 pH 随温度升高呈减小趋势, 说明 CH_3COONa 溶液的 pH 变化是 K_w 改变与水解平衡移动共同作用的结果, 即 $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$ 中, K_w 增大幅度比 $c(\text{OH}^-)$ 增大幅度大, C 正确, D 错误。

方法技巧 微粒浓度大小比较的方法

(1) 两个理论依据。① 弱电解质电离理论: 电离微粒的浓度大于电离生成微粒的浓度。例如, H_2CO_3 溶液中: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{HCO}_3^-) \gg c(\text{CO}_3^{2-})$ (多元弱酸第一步电离程度远远大于第二步电离程度)。② 水解理论: 水解离子的浓度大于水解生成微粒的浓度。例如, Na_2CO_3 溶液中: $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-) \gg c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ (多元弱酸根离子的水解以第一步为主)。

(2) 两个守恒关系。① 电荷守恒: 电荷守恒是指溶液必须保持电中性, 即溶液中所有阳离子的电荷总浓度等于所有阴离子的电荷总浓度。例如, NaHCO_3 溶液中: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ 。

② 元素守恒: 元素守恒也就是原子守恒, 变化前后某种元素的原子个数守恒。例如, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液中: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5. A a 点溶液呈碱性, 说明 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, a 点到 c 点温度升高, HCO_3^- 的水解程度增大, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 故 a 点溶液的 $c(\text{OH}^-)$ 比 c 点溶液的小, A 正确; a 点溶液呈碱性, 说明 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, HCO_3^- 的水解常数 $K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HCO}_3^-)}$

$$\frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3)}, \text{ 即}$$

$\frac{K_w}{K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} > K_{a_2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 则 $K_w > K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_{a_2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, B 错误; 根据电荷守恒, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, b 点溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, C 错误; NaHCO_3 溶液中存在 HCO_3^- 的水解和电离两个过程, 两个过程均吸热, 升高温度, 对两个过程都有促进作用, ab 段之所以 pH 减小, 是因为促进 HCO_3^- 电离的程度大于促进其水解的程度, D 错误。

6. A 水溶液呈碱性的物质不一定是碱, 如强碱弱酸盐 CH_3COONa , 其水溶液呈碱性, 向 CH_3COOH 溶液中加入少量 CH_3COONa , CH_3COO^- 浓度增大, 会抑制 CH_3COOH 的电离, 使 CH_3COOH 的电离程度减小, A 正确; $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液中, CH_3COO^- 、 NH_4^+ 的水解均会促进水的电离且水解程度相等, 溶液中水的电离程度较大, 而 NaCl 是强酸强碱盐, 对水的电离无影响, 两溶液中水的电离程度不同, B 错误; 铁具有还原性, 可以将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 保存 FeCl_2 溶液时, 在溶液中加入少量铁粉, 可防止 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , C 错误; 挥发性酸的弱碱盐溶液蒸干时, 得不到原溶质, 将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液蒸干得到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 固体, 加热 Na_2SO_3 溶液的过程中, 发生反应 $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Na}_2\text{SO}_4$, 溶液蒸干会得到 Na_2SO_4 固体, 将 FeCl_3 溶液蒸干过程中, Fe^{3+} 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和易挥发的 HCl , 最终得不到 FeCl_3 , D 错误。

7. D Fe^{3+} 存在水解平衡: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, 加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸后, 溶液中 H^+ 浓度增大, 水解平衡逆向移动, 故②中的溶液颜色比①中的浅, 主要是因为 Fe^{3+} 的水解平衡逆向移动, A 正确; 对比实验③④可知, 加入蒸馏水, 溶液为浅黄色, 加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸后, 溶液中 H^+ 浓度增大, 水解平衡逆向移动, 溶液接近无色, 故 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液显浅黄色与 Fe^{3+} 水解有关, B 正确; 对比实验①③和②④可知, FeCl_3 溶液显黄色与 Fe^{3+} 水解、 Cl^- 存在均有关, C 正确; 由上述分析可知, ②溶液为浅黄色的原因是 Fe^{3+} 的水解平衡逆向移动, ③溶液为浅黄色是因为溶液中没有 Cl^- , D 错误。

8. C 漂白粉中的 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 与 H_2O 、 CO_2 反应生成的 HClO 能杀菌, 与盐类水解无关, C 符合题意。

9. C 明矾中含有 Al^{3+} , FeCl_3 中含有 Fe^{3+} , 二者均为弱碱阳离子, 在水溶液中水解产生大量絮状沉淀, 用于净水, ①与盐类水解有关; 纯碱为 Na_2CO_3 , 是强碱弱酸盐, CO_3^{2-} 水解使溶液显碱性, 加热促进水解, 碱性条件下, 油污发生水解, 达到去油的效果, ②与盐类水解有关; CH_3COONa 溶液中, CH_3COO^- 为弱酸阴离子, 在溶液

关;实验室配制 FeCl_3 溶液时,需要加入少量稀盐酸, Fe^{3+} 为弱碱阳离子,在溶液中发生水解,加入稀盐酸后,盐酸中的 H^+ 可以抑制 Fe^{3+} 的水解,④与盐类水解有关; NaHCO_3 中的 HCO_3^- 可以和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的 Al^{3+} 发生相互促进的水解反应生成 CO_2 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,⑥与盐类水解有关;综上所述,⑤⑦与盐类水解无关。故选 C。

10. A 合成氨的正反应是放热反应,升高温度,平衡逆向移动,但采用 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件,催化剂活性较高,反应速率较快,不能用平衡移动原理解释,A 符合题意; TiCl_4 水解生成 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 HCl ,该反应是吸热反应,加入大量水,同时加热升高温度,平衡正向移动,能用平衡移动原理解释,B 不符合题意; $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$,配制 FeCl_3 溶液时,常将 FeCl_3 晶体溶于较浓的盐酸中,可以抑制 Fe^{3+} 水解,能用平衡移动原理解释,C 不符合题意;对试管加热,溶液颜色变深,说明碱性增强,即 CH_3COO^- 的水解平衡正向移动, $c(\text{OH}^-)$ 增大,能用平衡移动原理解释,D 不符合题意。

11. C 明矾净水的原理是 Al^{3+} 水解生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体具有吸附性, $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$,A 不符合题意;盐类的水解是吸热反应,加热可促进 CO_3^{2-} 水解, $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$,B 不符合题意; SnCl_2 水解的化学方程式为 $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$,故配制 SnCl_2 溶液时,应加入盐酸来抑制其水解,加入 NaOH 会促进水解,不能制得 SnCl_2 溶液,C 符合题意; NH_4^+ 水解溶液呈酸性,可与铁锈反应而将其除去,D 不符合题意。

12. A CuCl_2 溶液水解生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和盐酸,盐酸易挥发,最后生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,④不符合题意; NaHCO_3 不稳定,加热分解生成 Na_2CO_3 ,⑤不符合题意。①②③符合题意。故选 A。

知识归纳 盐溶液蒸干产物的判断

(1) 蒸干易水解金属阳离子的易挥发性酸盐溶液,得到金属的氢氧化物。例如 AlCl_3 溶液加热蒸干得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$, FeCl_3 溶液加热蒸干得到的是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$;而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液加热蒸干得到的是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。(2) 蒸干易水解酸根阴离子的强碱盐溶液时,正盐得到的是原物质,酸式盐考虑水解产物或分解,例如蒸干 Na_2CO_3 溶液得到的是 Na_2CO_3 ,蒸干 NaHCO_3 溶液得到的是 Na_2CO_3 。(3) 蒸干相互促进水解物质得到的是水解产物。(4) 蒸干易氧化物质的溶液,得到的是氧化产物,如蒸干 FeSO_4 溶液得到的是 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,蒸干 Na_2SO_3 溶液得到的是 Na_2SO_4 。

13. B Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液中均含有微粒 Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 、 H^+ 、 OH^- 和 H_2O ,所含微粒种类相同,A 正确; Na_2CO_3 溶液中加入 CaCl_2 , Ca^{2+} 结合

CO_3^{2-} 生成 CaCO_3 沉淀,使 CO_3^{2-} 的水解平衡左移, NaHCO_3 溶液中加入 CaCl_2 , Ca^{2+} 结合 CO_3^{2-} 生成 CaCO_3 沉淀,说明 Ca^{2+} 促进了 HCO_3^- 的电离,B 错误; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液加入 Na_2CO_3 溶液、 NaHCO_3 溶液中均生成沉淀,是因为 Al^{3+} 水解显酸性, CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 水解显碱性,两者相遇发生了互相促进的水解反应,C 正确;形成沉淀时溶液中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 浓度均减小,水解产生的 OH^- 浓度也减小,故溶液 pH 都变小,D 正确。

第四节 沉淀溶解平衡

限时小练 18 难溶电解质的沉淀溶解平衡及应用

1. D 达到沉淀溶解平衡时,沉淀的速率和溶解的速率相等,各离子的浓度保持不变,A 正确;达到沉淀溶解平衡时,难溶电解质已经达到溶解限度,溶液为饱和溶液,B 正确;难溶电解质在水中形成饱和溶液,若再加入难溶电解质,不会继续溶解,溶液中各离子的浓度不变,C 正确;难溶电解质在水中达到沉淀溶解平衡时,阴、阳离子的浓度不一定相等,如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,D 错误。

2. B K_2FeO_4 具有强氧化性,可以杀菌消毒,其还原产物 Fe^{3+} 水解生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体具有吸附性,可以净水,A 正确; BaCO_3 能溶于胃酸,引起重金属中毒,在医疗上常用 BaSO_4 作钡餐,B 错误;含氟牙膏能将牙釉质中的羟基磷灰石转化为更难溶的氟磷灰石,利用了沉淀转化的原理,C 正确;用饱和 Na_2CO_3 溶液浸泡锅炉水垢,可将 CaSO_4 转化为易溶于酸的 CaCO_3 ,D 正确。

3. C AgCl 在水溶液中存在沉淀溶解平衡,相同温度下,依据溶度积常数可知, Cl^- 的浓度越大,则 Ag^+ 的浓度越小, Ag^+ 浓度 $\text{B} > \text{A} > \text{D} > \text{C}$ 。故选 C。

4. C 向悬浊液中加少量生石灰,发生的反应为 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$,反应后仍为饱和溶液, $c(\text{OH}^-)$ 不变,溶液 pH 不变,A 错误;加入 CaO ,消耗水,因为原溶液已经达到饱和,则平衡向逆反应方向移动,溶液中 Ca^{2+} 的数目减少,但浓度不变,B 错误,C 正确;反应后仍为饱和溶液,溶液中溶质的质量分数不变,D 错误。

方法技巧 物质的溶解度和溶度积的分析

溶度积(K_{sp})反映难溶电解质在水中的溶解能力,对同类型的电解质而言, K_{sp} 数值越大,难溶电解质在水中的溶解度越大; K_{sp} 数值越小,难溶电解质在水中的溶解度也越小。(1) 沉淀溶解平衡是化学平衡的一种,沉淀溶解平衡移动分析时也遵循勒夏特列原理。(2) 溶度积大的难溶电解质的溶解度不一定大,只有组成相似的难溶电解质才有可比性。(3) 复分解反应总是向着某些离子浓度减小的方向进行,若生成难溶电解质,则向着生成溶度积较小的难溶电解质的方向进行。

5. B 加入 NaCl, 虽然平衡左移, 但引入 Na^+ 、 Cl^- , 使溶液中离子的总浓度增大, A 错误; 沉淀总是向溶解度更小的方向转化, B 项中现象说明 AgI 的溶解度小于 AgCl, B 正确; 温度升高, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度降低, OH^- 的浓度减小, 溶液的碱性减弱, pH 减小, C 错误; 加热煮沸, 只能降低 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度, 而不可能完全除去, D 错误。

知识归纳 沉淀溶解平衡及其应用

(1) 沉淀的生成。

条件: 离子积(Q)大于溶度积(K_{sp})。

应用: ① 分离离子。同一类型的难溶电解质, 如 AgCl、AgBr、AgI, 溶度积小的物质先析出, 溶度积大的物质后析出。② 控制溶液的 pH 来分离物质, 如除去 CuCl_2 中的 FeCl_3 就可向溶液中加入 CuO 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等物质, 将 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而除去。

(2) 沉淀的溶解。

条件: 浓度商 Q 小于溶度积(K_{sp})。

方法: ① 酸碱溶解法。加入酸或碱与溶解平衡体系中的相应离子反应, 降低离子浓度, 使平衡向溶解的方向移动, 如 CaCO_3 可溶于盐酸。② 盐溶解法: 加入盐溶液, 与沉淀溶解平衡体系中某种离子反应生成弱电解质, 从而减小离子浓度使沉淀溶解, 如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶于 NH_4Cl 溶液。③ 配位溶解法: 加入适当的配合剂, 与沉淀溶解平衡体系中的某种离子生成稳定的配合物, 从而减小离子浓度使沉淀溶解, 如 AgCl 溶于氨水。④ 氧化还原法: 通过发生氧化还原反应使平衡体系中的离子浓度降低, 从而使沉淀溶解, 如 Ag_2S 溶于硝酸。

(3) 沉淀的转化。

沉淀的转化过程中一般是溶解度大的易转化为溶解度小的, 但在溶解度相差不大的情况下, 溶解度小的也可以转化为溶解度大的, 如 BaSO_4 沉淀在饱和 Na_2CO_3 溶液中可以转化为 BaCO_3 沉淀。

6. A $K_{\text{sp}} = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$ 是溶度积常数的表达式, 溶度积常数随温度变化而变化, B 错误; C 项会生成 CaCO_3 , 使 Ca^{2+} 浓度减小, C 错误; 加入 NaOH 溶液, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 会使平衡左移, 有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀生成, 但 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶度积大于 CaCO_3 的, 所以应把 Ca^{2+} 转化为更难溶的 CaCO_3 , D 错误。

7. D 由于 I^- 、 Cl^- 的浓度未知, 无法判断是先生成 AgCl 还是先生成 AgI, A、B 错误; I^- 和 Cl^- 完全沉淀后, 静置, 上层清液中 $c(\text{Ag}^+)$ 相等, $c(\text{I}^-) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{c(\text{Ag}^+)}$ 、 $c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)}$, 根据 AgCl 和 AgI 的 K_{sp} 大小可知, $c(\text{I}^-) \neq c(\text{Cl}^-)$, C 错误; 将 AgCl 和 AgI 加入 NaCl 浓溶液中, 由于 $c(\text{Cl}^-)$ 较大, 可使 AgI 转化为 AgCl, 即存在平衡 $\text{AgI} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{I}^-$, D 正确。

8. C 向滤渣中加入足量稀盐酸, 产生气泡, 固体未完全溶解, 说明浸泡后部分 BaSO_4 转化为 BaCO_3 , BaCO_3 与稀盐酸反应生成 CO_2 , 反应的离子方程式为 $2\text{H}^+ + \text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{Ba}^{2+}$, A 错误; 饱和 Na_2CO_3 溶液中存在电荷守恒, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, B 错误; 反应 $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 达到平衡时, 其平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1 \times 10^{-10}}{2.5 \times 10^{-9}} = \frac{1}{25}$, 要使反应 $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 正向进行, 需满足 $Q < K$, 即 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} < \frac{1}{25}$, C 正确; 由于浸泡一段时间后, 不能确定反应 $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 是否达到平衡状态, 则过滤后所得的溶液为 BaCO_3 饱和溶液, 可能为 BaSO_4 饱和溶液, 也可能为 BaSO_4 不饱和溶液, 则 $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ba}^{2+})$, $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) \leq K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$, 即 $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)}{c(\text{Ba}^{2+})}$, $c(\text{SO}_4^{2-}) \leq \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{c(\text{Ba}^{2+})}$, D 错误。

9. D 因 $\frac{c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})} = \frac{K_{\text{a}}}{c(\text{H}^+)}$, 298 K 时, 加蒸馏水稀释 HF 溶液, $c(\text{H}^+)$ 减小, 则 $\frac{c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})}$ 的值增大, A 错误; 298 K 时, $K_{\text{a}} = 3.5 \times 10^{-4}$, 由于 HF 的电离是放热的, 故升高温度, 平衡逆向移动, 则 308 K 时, $K_{\text{a}} < 3.5 \times 10^{-4}$, B 错误; 温度不变, 则溶度积不变, C 错误; 已知 ① $\text{HF}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$, ② $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq})$, 将 ① $\times 2 -$ ② 可得, $2\text{HF}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaF}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$, 则 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{F}^-)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)} = \frac{K_{\text{a}}^2(\text{HF})}{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)} = \frac{(3.5 \times 10^{-4})^2}{1.8 \times 10^{-7}} \approx 0.68$, D 正确。

10. D 相同温度下, 难电解质的溶度积不变, 图中 a、b 两点对应的 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ 相等, 而 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 不相等, 则 $c(\text{Ag}^+)$ 不同, A 错误; 溶度积常数只随温度的改变而改变, 温度不变, 则 K_{sp} 不变, 所以图中 a 点与 b 点对应的 Ag_2CrO_4 的溶度积相等, B 错误; 在 a 点向溶液中加入少量 AgNO_3 , $c(\text{Ag}^+)$ 增大, 使 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的溶解平衡逆向移动, $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 减小, 因此溶解度也减小, 溶解度不可能变为 c 点, C 错误; 该温度下, b 点对应的溶解度约为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ag}^+) = 2c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \approx 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) \approx$

$(2 \times 10^{-5})^2 \times (1 \times 10^{-2}) = 4 \times 10^{-12}$, 因此 Ag_2CrO_4 溶解积的数量级为 10^{-12} , D 正确。

方法技巧 沉淀溶解平衡图像解题策略

(1) 溶解平衡曲线类似于溶解度曲线, 曲线上任一点都表示饱和溶液, 曲线上方的任一点均表示过饱和, 此时有沉淀析出, 曲线下方的任一点, 均表示不饱和。
(2) 从图像中找到数据, 根据 K_{sp} 公式计算得出 K_{sp} 的值。
(3) 比较溶液的 Q 与 K_{sp} 的大小, 判断溶液中有无沉淀析出。
(4) 涉及 Q 的计算时, 所代入的离子浓度一定是混合溶液中的离子浓度, 因此计算离子浓度时, 所代入的溶液体积也必须是混合溶液的体积。

11. D 由图可知, $c(\text{S}^{2-})$ 相同时, $\lg c(\text{Fe}^{2+}) > \lg c(\text{Mn}^{2+}) > \lg c(\text{Cu}^{2+})$, 对数值越大, 浓度越大, 则三种离子对应的硫化物中 $K_{\text{sp}}(\text{CuS})$ 最小, 选取曲线与纵轴的交点, $\lg c(\text{Cu}^{2+}) = -10$ 时, $\lg c(\text{S}^{2-}) = -25$, $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-35}$, A 错误; 加少量水促进沉淀溶解, 沉淀溶解平衡向溶解的方向移动, 但仍为 FeS 的悬浊液, $c(\text{S}^{2-})$ 应不变, B 错误; K_{sp} 越小, 越容易沉淀, 因此 Cu^{2+} 先沉淀, C 错误; $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) > K_{\text{sp}}(\text{MnS})$, 加入 FeS 可使部分 FeS 发生沉淀转化, 将杂质 MnCl_2 转化为 MnS 沉淀而除去, D 正确。

12. D 由图可知, $\lg c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -2.46$ 时, $-\lg c(\text{Ag}^+) = 4$, 即 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10^{-2.46} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ag}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{Ag}^+) = 10^{-2.46} \times (10^{-4})^2 = 10^{-10.46}$, 所以 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 的数量级等于 10^{-11} , A 错误; $c(\text{Cl}^-)$ 相等时, n 点的 $c(\text{Ag}^+)$ 比 AgCl 沉淀溶解平衡曲线上对应点的 $c(\text{Ag}^+)$ 大, 所以 n 点表示 AgCl 的过饱和溶液, B 错误; 当 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 时, 生成 AgCl 沉淀所需的 $c(\text{Ag}^+)$ 小, 则向 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 的混合溶液中滴入 AgNO_3 溶液时, 先生成 AgCl 沉淀, C 错误; $\lg c(\text{Cl}^-) = -5.75$ 时, $-\lg c(\text{Ag}^+) = 4$, 即 $c(\text{Cl}^-) = 10^{-5.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ag}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 10^{-4} \times 10^{-5.75} = 10^{-9.75}$, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)} = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)} \times \frac{c^2(\text{Ag}^+)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl})} = \frac{10^{-10.46}}{(10^{-9.75})^2} = 10^{9.04} > 10^5$, D 正确。

微专题三 溶液中粒子浓度的大小关系及离子平衡的有关图像

变式训练 1 B 根据图像可知, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 溶液中含 A 粒子只有 HA^- 、 A^{2-} , 没有 H_2A 分子, 说明 H_2A 第一步完全电离, 故 H_2A 的电离方程式为 $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$, A 错误; 根据图像可知, 溶液 $\text{pH} = 3$

时, $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, $c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HA^- 的电离常数 $K_{\text{a}}(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-3}$, 当

$\text{pH} = 5$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结合 $K_{\text{a}}(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)}$, 可知 $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_{\text{a}}(\text{HA}^-)} = \frac{1}{100}$, B

正确; HA^- 的电离常数 $K_{\text{a}}(\text{HA}^-) = 10^{-3}$, A^{2-} 的水解常数 $K_{\text{h}}(\text{A}^{2-}) = \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^{2-})} =$

$\frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}(\text{HA}^-)} = 10^{-11} <$

10^{-3} , $K_{\text{a}}(\text{HA}^-) > K_{\text{h}}(\text{A}^{2-})$, 故 HA^- 的电离程度大于 A^{2-} 的水解程度, 离子浓度大小关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{HA}^-)$, C 错误; H_2A 第一步完全电离, HA^- 只电离不水解, 故 NaHA 溶液显酸性, D 错误。

变式训练 2 D NaHSO_3 溶液中, HSO_3^- 既能电离又能水解, 根据 $K_{\text{a}_2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-7.22}$, HSO_3^- 的水解常数

$K_{\text{h}} = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} =$

$\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}_1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.85}} = 10^{-12.15}$ 可知, HSO_3^- 的电离程度大于其

水解程度, 故 $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, A 错误。根据酸性

$\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{HSO}_3^-$ 可知, 向 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液中通入少量 SO_2 , 反应生成 CH_3COOH 和 HSO_3^- , 即 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HSO}_3^-$, B 错误。向 $20 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

CH_3COOH 溶液中逐滴加入 10 mL 等浓度的 NaOH 溶液, 生成的 $n(\text{CH}_3\text{COONa}) : n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 : 1$, 根据电荷守恒可得, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) +$

$c(\text{OH}^-)$, 根据元素守恒可得, $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 联立两式消去 $c(\text{Na}^+)$ 可得,

$2c(\text{OH}^-) - 2c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) - c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, C 错误。由 A 项分析可知, HSO_3^- 的电

离程度大于其水解程度, 使溶液呈酸性, 而 NH_4^+ 水解也使溶液呈酸性, 故 NH_4HSO_3 溶液显酸性; CH_3COO^- 水

解使溶液呈碱性, 根据 $K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$ 可知, CH_3COO^- 的水解程度

和 NH_4^+ 的水解程度相等, 故 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液呈中性;

NH_4^+ 水解使溶液呈酸性, $K_{\text{h}} = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} =$

$\frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}} \approx 5.6 \times 10^{-10}$,

SO_3^{2-} 水解使溶液呈碱性, $K_{\text{h}} = \frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{SO}_3^{2-})} =$

$\frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}_2}} = 10^{-6.78}$, 则 SO_3^{2-}

的水解程度比 NH_4^+ 的水解程度大, 故 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液

呈碱性;综上,同浓度各溶液 pH 大小 $c(\text{NH}_4\text{HSO}_3) < c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) < c[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3]$, D 正确。

变式训练 3 C $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电离方程式为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$, $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a_2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$, 根据图像可知, 当 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 时, $K_{a_2} = c(\text{H}^+)$, 此时溶液 $4 < \text{pH} < 5$, 故 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 K_{a_2} 数量级为 10^{-5} , A 正确; 根据图像可知, NaHC_2O_4 溶液呈酸性, 说明 HC_2O_4^- 电离程度大于其水解程度, 故 NaHC_2O_4 溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, B 正确; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是二元弱酸, 其电离以第一步电离为主, 已电离的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的浓度等于溶液中 HC_2O_4^- 的浓度, 滴加 NaOH 溶液之前, 由图像可知, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) < 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电离度 $= \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% < 80\%$, C 错误; 加入 NaOH 溶液后, 电荷守恒式为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 溶液 $\text{pH} = 7$, 即 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 则 $\text{pH} = 7$ 的溶液中 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ①, 已知 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ②, 由①②可得 $c(\text{Na}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, D 正确。

变式训练 4 B a 点为 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 溶液, 根据电荷守恒可得, $c(\text{OH}^-) = c(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+) + c(\text{H}^+)$, A 正确; b 点时, $V(\text{HCl}) = 10 \text{ mL}$, 反应生成等物质的量浓度的 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$, 根据 $K_b = 4.0 \times 10^{-5}$ 、 $K_h = \frac{K_w}{K_b} = 2.5 \times 10^{-10}$ 可知, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的电离程度大于 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 的水解程度, 因此 b 点溶液中: $c(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$, B 错误; c 点时, $V(\text{HCl}) = 20 \text{ mL}$, 恰好完全反应生成 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, 此时水的电离程度最大, C 正确; d 点时, $V(\text{HCl}) = 40 \text{ mL}$, $V(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2) = 20 \text{ mL}$, 根据元素守恒可得 $c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2) + 2c(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)$, D 正确。

章末综合三

1. D “强水”即镭水, 为强酸的俗称, 强酸属于强电解质, A 正确; 草木灰的主要成分为 K_2CO_3 , CO_3^{2-} 水解使溶液呈碱性, 能去除衣服上的油污, B 正确; 固态冰转化为液态水的过程中混乱度增大, 是熵增的过程, C 正确; 绿矾的化学式为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 属于强酸弱碱盐, 不能电离出 H^+ , “味酸”是因为 Fe^{2+} 水解使溶液呈酸性, D 错误。

2. A 化学平衡是一种动态平衡, 达到沉淀溶解平衡时,

AgCl 的生成和溶解不断进行, 且速率相等, A 正确; AgCl 难溶于水, 溶解度很小, 但不为零, 所以溶液中含有少量的 Ag^+ 和 Cl^- , B 错误; 沉淀溶解为吸热过程, 升高温度, AgCl 的沉淀溶解平衡向溶解的方向进行, 故 AgCl 的溶解度变大, C 错误; 加入 NaCl 固体, 溶液中 Cl^- 浓度增大, AgCl 的沉淀溶解平衡向沉淀的方向进行, 故 AgCl 溶解的量减小, D 错误。

3. B 水解是吸热过程, 温度升高, 水解程度增大, c 点温度最高, 则 c 点水解程度最大, A、D 正确; 温度升高, Na_2CO_3 的水解和水的电离均受到促进, 由图可知, ab 段主要受水解影响, 温度升高, $c(\text{OH}^-)$ 增大, pH 增大, 而 bc 段主要受水的电离影响, 水电离出的 OH^- 抑制 CO_3^{2-} 的水解, 导致溶液 pH 减小, 因此水的电离平衡也会对溶液的 pH 产生影响, B 错误; ab 段温度升高, 水解程度增大, 水解平衡向右移动, D 正确。

4. D 常温下, $0.1 \text{ L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸的 $\text{pH} = 1$, 稀释到原浓度的 $\frac{1}{10}$ 时, 盐酸的 pH 增大一个单位, 变为 2, 所以曲线 b 表示盐酸稀释过程中的 pH 变化, A 错误; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液中 CH_3COOH 部分电离产生 H^+ 和 CH_3COO^- , 溶液呈酸性, 同时水也会电离产生 H^+ , 则 $c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$, B 错误; 稀释后 H^+ 、 CH_3COO^- 、 Cl^- 浓度下降, 酸对水的电离的抑制作用减弱, 水的电离程度增大, OH^- 浓度增大, C 错误; 温度不变, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ 不变, D 正确。

5. B $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HR 溶液的 $\text{pH} = 2.8 > 2$, 说明 HR 没有完全电离, 能证明一元酸 HR 为弱酸, A 不符合题意; 没有指明两者浓度是否相同, 则 HR 溶液的导电性比盐酸弱, 不能证明一元酸 HR 为弱酸, B 符合题意; 向 HR 溶液中加入少量 NaR 固体, 溶液的 pH 变大, 说明 R^- 浓度增大, H^+ 浓度减小, 即 HR 的电离受到抑制, 能证明一元酸 HR 为弱酸, C 不符合题意; 室温下, NaR 溶液的 pH 大于 7, 说明 NaR 是强碱弱酸盐, 能证明一元酸 HR 为弱酸, D 不符合题意。

6. D 与 Al 反应能放出 H_2 的溶液可能呈酸性, 也可能呈碱性, 酸性溶液中, Fe^{2+} 、 NO_3^- 不能大量共存, A 不符合题意; 由水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中, 水的电离受到抑制, 溶液可能显酸性, 也可能显碱性, 碱性溶液中, Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 不能大量存在, B 不符合题意; 能使红色石蕊试纸变为蓝色的溶液呈碱性, 碱性溶液中, Fe^{2+} 、 Al^{3+} 不能大量共存, C 不符合题意。

方法技巧 水的电离受抑制时的离子共存

水的电离受抑制时的溶液离子共存判断, 一定要分两种情况进行讨论, 因为水的电离受到抑制, 溶液可能呈酸性, 也可能呈碱性, 注意观察两种情况下组内离子是否均能大量共存。

7. A 由图可知, A、D、E 是在 25 °C 水的电离平衡曲线上, 三点的 K_w 相同, B 点是在 100 °C 水的电离平衡曲线上, C 点在 A、B 的连线上, 由于水是弱电解质, 升高温度, 促进水的电离, 水的离子积常数增大, 则图中五点 K_w 间的关系为 $B > C > A = D = E$, A 正确; 若从 A 点到 E 点, 由于温度不变, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 溶液由中性变为碱性, 但 NH_4Cl 溶液显酸性, B 错误; 若从 A 点到 C 点, 由于水的离子积常数增大, 所以采用升高温度的方法, C 错误; 若处在 B 点时, $K_w = 10^{-12}$, pH=2 的硫酸中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=12 的 KOH 溶液中 $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若二者等体积混合, 由于 $n(\text{OH}^-) > n(\text{H}^+)$, 所以溶液显碱性, D 错误。

8. D a 点溶液中 $\lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 2$, 此时 $5.5 < \text{pH} < 6$, $c(\text{H}^+)$ 为 $10^{-6} \sim 10^{-5.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 100c(\text{H}^+) = 10^{-4} \sim 10^{-3.5}$, 其数量级为 10^{-4} , A 正确; HA 是弱酸, NaA 为强碱弱酸盐, 其水溶液呈碱性, 则溶液呈中性时消耗 NaOH 溶液的体积应小于 20 mL, B 正确; b 点时 pH=7, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由电荷守恒知, 溶液中离子浓度为 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; HA 为弱酸, 电离程度较小, 从 a 到 b 随着 NaOH 溶液的加入, 溶液中离子浓度逐渐增大, 溶液的导电能力增强, 所以溶液导电能力: $b > a$, D 错误。

9. D 随着 pH 增大, 溶液酸性减弱, 使 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ 平衡正向移动, 此时 $c(\text{A}^-)$ 增大, $c(\text{HA})$ 减小, 则 δ_1 为 HA 的分布曲线, δ_2 为 A^- 的分布曲线, a 点时, $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$, pH=4.76, 即 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.76} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = c(\text{H}^+) = 10^{-4.76}$ 。由分析可知, A 正确; HA 的电离常数 $K_a(\text{HA}) = 10^{-4.76}$, B 正确; pH=5 时, δ_2 较大, 即 $c(\text{A}^-) > c(\text{HA})$, C 正确; a 点时, $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$, $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = c(\text{H}^+)$, 温度升高, 促进 HA 的电离, $K_a(\text{HA})$ 增大, 即 $c(\text{H}^+)$ 增大, pH 减小, a 点向左移动, D 错误。

10. B a 点时, 溶液的 pH=8.2, 则发生反应: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$, 故 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{HCO}_3^-)$, A 正确; b 点时, 溶液为橙色, 则加入的第二种指示剂是甲基橙, 此时 pH 在 3.1~4.2 之间, B 错误; a 点到 b 点, 离子数目不变, 但溶液体积增大, 离子浓度减小, 溶液的导电性减弱, C 正确; 由图可知, 滴定到 a 点时, 22 mL 盐酸发生反应 $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$, ab 段 18 mL 盐酸发生反应 $\text{NaHCO}_3 +$

$\text{HCl} = \text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 则参加反应的 NaHCO_3 和原溶液中 Na_2CO_3 的物质的量相等, 即 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) = 18 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n(\text{NaOH}) = 22 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 故 NaOH、 Na_2CO_3 的物质的量之比为 2:9, D 正确。

11. B $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, a、b 两点溶液的 pH 分别为 3.0、4.3, 则曲线 I 代表 Fe^{3+} , 曲线 II 代表 Al^{3+} , 由图可知, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 10^{-5} \times (10^{-11})^3 = 10^{-38}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶度积 $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 10^{-5} \times (10^{-9.7})^3 = 10^{-34.1}$ 。曲线 I 代表 Fe^{3+} , A 正确; 由图可知, Al^{3+} 完全沉淀时 pH=4.3, $c(\text{OH}^-) = 10^{-9.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cr}^{3+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Cr}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} = \frac{6.3 \times 10^{-31}}{(10^{-9.7})^3} = 6.3 \times 10^{-1.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明 Cr^{3+} 未完全沉淀, B 错误; 在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀的体系中, $\frac{c(\text{Al}^{3+})}{c(\text{Fe}^{3+})} = \frac{c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = \frac{10^{-34.1}}{10^{-38}} = 10^{3.9}$, C 正确; 反应的平衡常数 $K_1 = \frac{c\{\text{Al}(\text{OH})_4\}^-}{c(\text{OH}^-)} = \frac{c\{\text{Al}(\text{OH})_4\}^- \cdot c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)}{c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^4(\text{OH}^-)} = K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] \times K = 10^{-34.1} \times 1.1 \times 10^{33} = 1.1 \times 10^{-1.1}$, D 正确。

12. D 由图可知, a 点溶质为 MOH, b 点溶质为 MOH 和 MCl, c 点溶质为 MCl, d 点溶质为 MCl 和 HCl。a 点时, pC=10.2, $c(\text{H}^+) = 10^{-10.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{M}^+) \approx c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-3.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{MOH}) = (0.2 - 1.0 \times 10^{-3.8}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_b = \frac{c(\text{M}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{MOH})} = \frac{1.0 \times 10^{-3.8} \times 1.0 \times 10^{-3.8}}{0.2 - 1.0 \times 10^{-3.8}} \approx 5 \times 10^{-7.6}$, A 正确; c 点为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MCl 溶液, $K_b = \frac{c(\text{MOH}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{M}^+)} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-7.6}} = 2 \times 10^{-7.4}$, 由于 M^+ 的水解程度较小, 则 $K_b = \frac{c(\text{MOH}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{M}^+)} \approx \frac{c^2(\text{H}^+)}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2 \times 10^{-7.4}$, $c(\text{H}^+) = \sqrt{2} \times 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1.4 \times 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确; bc 段溶液中溶质为 MCl 和 MOH, 根据元素守恒可知, $c(\text{MOH}) + c(\text{M}^+) > c(\text{Cl}^-)$, C 正确; d 点溶液中, 溶质为 MCl 和 HCl, 则 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{M}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

13. (1) 恒压滴液漏斗 (2) 氨的挥发和 H_2O_2 的分解 反应速率慢 (3) ① de ② C ③ 最后半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴入后, 溶液由蓝色变为无色, 且半分钟不恢复原色 ④ 80.25

【解析】由实验装置图可知,装置 A 用于制取 NH_3 ,制取的 NH_3 进入装置 B 中与 CoCl_2 、 NH_4Cl 、 H_2O_2 反应制备 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$,最后用装置 C 吸收尾气且可防止倒吸。

(1) 装置中盛放 H_2O_2 溶液的仪器名称为恒压滴液漏斗。

(2) B 中反应温度过高会加快氨的挥发和 H_2O_2 的分解,温度过低会导致反应速率慢。

(3) ① 将含 Co^{3+} 的溶液配制成 100 mL,并进行滴定,故测定产品的纯度实验需用到的仪器为量筒、酸式滴定管、碱式滴定管、锥形瓶和 100 mL 容量瓶,故不需要用到的仪器有分液漏斗和漏斗。故选 de。

② 0.100 0 mol·L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液呈碱性,装在碱式滴定管中,碱式滴定管排气泡的方法为把橡皮管向上弯曲,使尖嘴部分向上倾斜,挤捏玻璃珠,使溶液从尖嘴处快速喷出,排出气泡。故选 C。

③ I^- 被 Co^{3+} 氧化为 I_2 ,碘单质遇淀粉溶液变蓝,随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的滴入,碘单质被消耗,碘单质恰好完全反应时溶液变为无色,故滴定至终点的现象是最后滴入半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液后,溶液由蓝色变为无色,且半分钟内不恢复原色。

④ 由得失电子守恒可得如下转化关系: $2\text{Co}^{3+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,滴定消耗 0.100 0 mol·L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积为 30.00 mL,则 $n(\text{Co}^{3+}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.03 \text{ L} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$,10.0 g 产品

的纯度 = $\frac{3 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 267.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{100 \text{ mL}}{10 \text{ mL}}}{10.0 \text{ g}} \times 100\% = 80.25\%$ 。

14. (1) 1.34% (2) $3\text{HCO}_3^- + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$ (3) $\frac{10^{-9}}{a-0.01}$ (4) $c(\text{HCN}) > c(\text{K}^+) > c(\text{CN}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ (5) $= 10^{-3}$ (或 $10^{-3} - 10^{-11}$) (6) $2\sqrt{2} \times 10^{-4}$

【解析】(1) 常温下, CH_3COOH 的电离平衡常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$,0.1 mol·L⁻¹ 醋酸溶液中,设 H^+ 浓度为 x ,电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \approx \frac{x^2}{0.1-x}$,则 $x \approx \sqrt{0.1 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$,则醋酸溶液的电离度 = $\frac{1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 1.34\%$ 。

(2) HCO_3^- 与 Al^{3+} 发生相互促进的水解反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和 CO_2 ,离子方程式为 $3\text{HCO}_3^- + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$;灭火器外筒的材质是 Fe,内筒是玻璃, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 会发生水解,溶液呈酸性,和 Fe 会发生反应,则外筒应该盛放 NaHCO_3 溶液。

(3) 溶液混合后 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$,则溶液的溶质为 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;平衡时溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据元素守恒 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (0.5a -$

$0.005) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据电荷守恒 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液呈中性,则 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数

$$K_b = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{10^{-7} \times 0.005}{0.5a - 0.005} = \frac{10^{-9}}{a - 0.01}$$

(4) ① 25 °C 时,HCN 的电离常数为 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$,KCN 溶液中 CN^- 的水解常数 $K_h = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CN}^-)} = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CN}^-) \cdot c(\text{H}^+)} =$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} \approx 1.6 \times 10^{-5}, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH 溶液}$$

与 0.2 mol·L⁻¹ HCN 溶液等体积混合后,得到等浓度的 KCN 与 HCN 的混合溶液,又因为 $K_h > K_a$,说明溶液中 CN^- 的水解程度大于 HCN 的电离程度,则混合溶液中粒子浓度由大到小的顺序 $c(\text{HCN}) > c(\text{K}^+) > c(\text{CN}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

(5) 0.1 mol·L⁻¹ $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中,根据元素守恒, $c(\text{Al}) = c(\text{N})$,则 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{Al}^{3+}) + c[\text{Al}(\text{OH})_3]$,根据电荷守恒, $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) + 3c(\text{Al}^{3+}) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$,可得 $2c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{NH}_4^+) - 3c(\text{Al}^{3+}) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = (10^{-3} - 10^{-11}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(6) $K_{sp}(\text{CaF}_2) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)$,溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,取等体积的该溶液与 NaF 溶液混合,则混合溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,要使反应发生,

$$\text{混合溶液中 } c(\text{F}^-) = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-11}}{5 \times 10^{-4}}} = \sqrt{2} \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

则 NaF 溶液中 $c(\text{F}^-)$ 至少为 $2\sqrt{2} \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

真题小练

1. C 在溶液中存在平衡:① $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 、② $\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOAg}(\text{aq})$ 、③ $\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{H}^+$,随着 pH 增大,溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小,平衡①③正向移动, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 和 $c(\text{Ag}^+)$ 减小、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大,当 pH 较小时, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大对反应②的影响大于 $c(\text{Ag}^+)$ 减小的影响, $c(\text{CH}_3\text{COOAg})$ 增大,当 pH 较大时, Ag^+ 转化为 AgOH 沉淀, $c(\text{Ag}^+)$ 减小,使平衡②逆向移动, $c(\text{CH}_3\text{COOAg})$ 减小,则曲线 I、II、III 分别表示 CH_3COOH 、 CH_3COO^- 、 CH_3COOAg 的变化情况,A 错误; CH_3COOH 与 CH_3COO^- 交点对应的 $\text{pH} = m$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$,则醋酸的电离常数 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = c(\text{H}^+) = 10^{-m}$,B 错误; Ag^+ 与 CH_3COO^- 反应的平衡常数表达式 $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$,pH = n 时, $c(\text{CH}_3\text{COOAg}) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$,则 $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} =$

$$\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot K_a}, c(\text{Ag}^+) = \frac{c(\text{H}^+)}{K \cdot K_a} = \frac{10^{-n}}{K \times 10^{-m}} = \frac{10^{m-n}}{K} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{C 正确}; \text{pH} > 8 \text{ 时}, c(\text{CH}_3\text{COOAg})$$

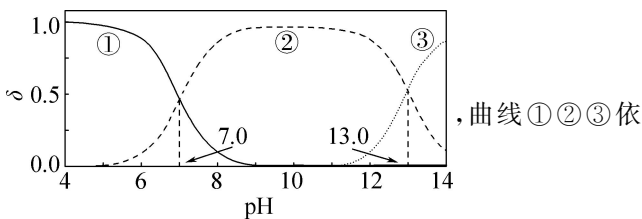
减小,说明生成了 AgOH ,根据银元素守恒, $c(\text{Ag}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOAg}) + c(\text{AgOH}) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 $c(\text{Ag}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOAg}) < 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,D 错误。

2. D 向 20 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中滴入相同浓度的 HCOOH 溶液,根据曲线纵坐标的起点和终点可知,发生浓度改变的微粒是 OH^- 和 HCOO^- ,当 $V(\text{HCOOH}) = 0 \text{ mL}$ 时,溶液中存在的微粒是 OH^- ,则随着 HCOOH 溶液的加入, OH^- 被消耗, $c(\text{OH}^-)$ 逐渐减小,即经过 M 点下降的曲线表示的是 OH^- 浓度的变化,经过 M 点、N 点上升的曲线表示的是 HCOO^- 浓度的变化。M 点时, $V(\text{HCOOH}) = 10 \text{ mL}$,溶液中 $c(\text{NaOH}) : c(\text{HCOONa}) = 1 : 1$,仍有未反应的 NaOH ,碱抑制水的电离,N 点 HCOOH 溶液与 NaOH 溶液恰好反应生成 HCOONa ,此时仅存在 HCOONa 的水解, HCOONa 水解促进水的电离,此时水的电离程度最大,A 正确;M 点时, $V(\text{HCOOH}) = 10 \text{ mL}$,溶液中 $c(\text{NaOH}) : c(\text{HCOONa}) = 1 : 1$,根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-)$,M 点为交点, $c(\text{HCOO}^-) = c(\text{OH}^-)$,联立可得 $2c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$,B 正确;当 $V(\text{HCOOH}) = 10 \text{ mL}$ 时,溶液中 $c(\text{NaOH}) : c(\text{HCOONa}) = 1 : 1$,根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-)$,根据元素守恒有 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HCOO}^-) + 2c(\text{HCOOH})$,联立两式可得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{HCOOH}) + c(\text{HCOO}^-)$,C 正确;N 点 HCOOH 溶液与 NaOH 溶液恰好反应生成 HCOONa , HCOO^- 会发生水解,因此 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCOO}^-)$, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 观察图中 N 点可知, $c(\text{HCOO}^-) \approx 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据 $K_a(\text{HCOOH}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCOO}^-)}{c(\text{HCOOH})} = 1.8 \times 10^{-4}$ 可知, $c(\text{HCOOH}) > c(\text{H}^+)$,故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCOO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCOOH}) > c(\text{H}^+)$,D 错误。

3. D 实验 1 得到 H_2SO_3 溶液,根据电荷守恒有 $2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$,则 $c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) < c(\text{H}^+)$,A 错误;实验 2 溶液的 $\text{pH} = 4$, $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,依据 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}$,可得 $6.2 \times 10^{-8} = \frac{10^{-4} \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}$,则 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = 6.2 \times 10^{-4}$,故 $c(\text{SO}_3^{2-}) < c(\text{HSO}_3^-)$,B 错误;由 B 项分析可知,实验 2 所得溶液为 NaHSO_3 溶液, NaHSO_3 受热易分解,且易被空气中的 O_2 氧化,故溶液经蒸干、灼烧不能制得 NaHSO_3 固体,C 错误;实验 3 中发生反应 $5\text{SO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$,溶液恰好褪色时停止通气,说明通入的

SO_2 恰好将 MnO_4^- 还原,则生成的 $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{Mn}^{2+})$,D 正确。

4. C 在 H_2S 溶液中存在电离平衡: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$, $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$,随着 pH 的增大, H_2S 的物质的量分数逐渐减小, HS^- 的物质的量分数先增大后减小, S^{2-} 的物质的量分数逐渐增大,如图所示



次代表 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 的物质的量分数随 pH 的变化,曲线①和②交点的 $\text{pH} = 7$, $c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{HS}^-)$,则

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1 \times 10^{-7}, \text{同理曲线}$$

②和③交点的 $\text{pH} = 13.0$,则 $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-13}$ 。

FeS 的溶解平衡为 $\text{FeS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$,饱和 FeS 溶液中, $c(\text{FeS}) = \sqrt{K_{sp}(\text{FeS})} = \sqrt{6.3 \times 10^{-18}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{6.3} \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶解平衡为 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$,饱和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶液中 $c[\text{Fe}(\text{OH})_2] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{4}} =$

$$\sqrt[3]{\frac{4.9 \times 10^{-17}}{4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt[3]{12.25 \times 10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} >$$

$\sqrt{6.3} \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故溶解度为 $\text{FeS} < \text{Fe}(\text{OH})_2$,A 错误;酚酞的变色范围为 $8.2 \sim 10.0$,若以酚酞为指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定 H_2S 水溶液,滴定终点时生成 Na_2S ,由图可知,当酚酞发生明显颜色变化时,反应没有完全,即不能用酚酞作指示剂判断滴定终点,B 错误; Na_2S 溶液中存在水解平衡: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$, $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ (忽略第二步水解),

第一步水解平衡常数 $K_h(\text{S}^{2-}) = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-13}} = 0.1$,设水解的 S^{2-} 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $\frac{x^2}{0.1-x} =$

$$0.1, \text{解得 } x \approx 0.062, \text{S}^{2-} \text{ 的水解率} \approx \frac{0.062 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times$$

$100\% = 62\%$,C 正确; $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_2 溶液中加入等体积 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液,瞬间得到 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_2 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 的混合液,瞬时 $c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times$

$$(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.062 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 1.9 \times 10^{-4} >$$

$K_{sp}(\text{FeS}), c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times$

$$(0.062 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 = 1.922 \times 10^{-5} > K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2], \text{故}$$

反应初始生成的沉淀是 FeS 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,D 错误。

第四章 化学反应与电能

第一节 原电池

限时小练 19 原电池的工作原理

1. C 甲装置中铜、锌和稀硫酸构成原电池, Zn 作负极, 电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$, Cu 作正极, 电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 总反应的化学方程式为 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$; 乙装置中, Zn 与稀硫酸发生反应: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$, Cu 与稀硫酸不反应。由分析可知, 甲装置中铜片表面有气泡产生, 乙装置中铜片表面无气泡产生, A 错误; 甲装置中 Cu 作正极, 乙装置不是原电池, 铜片不是电极, B 错误; 甲、乙两烧杯中均发生反应 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$, 溶液中硫酸的浓度降低, 溶液的 pH 增大, C 正确; 甲装置构成原电池, 反应速率较快, 故产生气泡的速度: 甲 > 乙, D 错误。

方法技巧 原电池的构成条件

(1) 一看反应: 看是否有能自发进行的氧化还原反应发生(一般是活泼性强的金属与电解质溶液反应)。(2) 二看两电极: 一般是活泼性不同的两电极。(3) 三看是否形成闭合回路, 形成闭合回路需三个条件: ① 电解质溶液; ② 两电极直接或间接接触; ③ 两电极插入电解质溶液中。

2. D 观察到甲装置中 Cu 电极上产生大量的无色气泡, 说明 H^+ 在 Cu 电极上得电子, 发生还原反应生成 H_2 , 故甲装置中, Cu 作正极, Cr 作负极; 乙装置中 Cu 电极上无气体产生, Cr 电极上产生大量有色气体, 说明 HNO_3 在 Cr 电极上得电子, 发生还原反应生成 NO_2 , 故乙装置中, Cr 作正极, Cu 作负极。由分析可知, 甲装置中, Cu 作正极, 电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, A 正确; 乙装置中, Cu 作负极, 发生氧化反应, 电极反应式为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$, Cr 作正极, 发生还原反应, 电极反应式为 $\text{NO}_3^- + \text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, B、C 正确; 甲装置中, 电子由 Cr 电极经导线流向 Cu 电极, 乙装置中, 电子由 Cu 电极经导线流向 Cr 电极, D 错误。

3. B 该原电池中, Zn 比 Fe 活泼, 则 Zn 电极为负极, 发生氧化反应, Fe 电极为正极, 发生还原反应, 阳离子移向正极, 所以盐桥中的阳离子移向 a 池, A 正确; Fe 电极为正极, 在中性溶液中, O_2 在正极放电生成 OH^- , 其电极反应式为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$, B 错误; Zn 电极为负极, 发生氧化反应, 其电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$, 由正、负极的电极反应式可得电池总反应为 $2\text{Zn} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$, C 正确; 氩气为不活泼

气体, 故可同 N_2 一样用作该装置的保护气, D 正确。

4. D 通过原电池反应以 H_2 和 Cl_2 为原料生产盐酸, H_2 发生氧化反应: $\text{H}_2 - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$, Cl_2 发生还原反应: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$ 。原电池中正极发生还原反应, 电极反应式为 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$, A 错误; 原电池中阳离子移向正极, B 错误; 原电池中正极得电子发生还原反应, C 错误。

5. A 装置中 Cu 失电子被氧化, 所以 Cu 作负极, 石墨作正极, 酸性条件下不能生成 OH^- , 故石墨的电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$, A 错误。

6. D 将反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 设计成原电池时, Fe^{3+} 得电子, 发生还原反应, I^- 失电子, 发生氧化反应, 则甲池石墨电极为正极, 乙池石墨电极为负极, 电流由正极经过外电路流向负极, 即电流从甲池石墨电极流向乙池石墨电极, A 正确; 甲池石墨电极为正极, Fe^{3+} 在正极上得电子, 发生还原反应, 被还原, B 正确; 原电池放电时, 阳离子向正极移动, 故盐桥中的阳离子向甲池移动, C 正确; 由 A 项分析可知, 放电时, 乙池石墨电极为负极, D 错误。

7. C 由装置图可知, 电极 b 上产生气体, 则 b 为正极, Fe 比 Cu 活泼, 电极 b 为铜片, 电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 电极 a 为铁片, 作负极, 电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 。b 为正极, 电极材料是铜片, A 错误; 电极 a 为负极, 电极 b 为正极, 电子由电极 a 经导线流向电极 b, B 错误; 若用浓硝酸代替稀硫酸, 铁被钝化, 则铁为正极, 铜为负极, 溶液中的 NO_3^- 移向负极铜片一极, C 正确; 当量筒中收集到 672 mL (标准状况下) 气体时, H_2 的物质的量 = $\frac{0.672 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.03 \text{ mol}$, 因此通过导线的电子的物质的量为 0.06 mol, D 错误。

8. C b 电极的质量不断增大, 说明 b 电极上 Ag^+ 得电子生成 Ag, b 电极为正极, 因装置采用阴离子交换膜, 原电池中 NO_3^- 由交换膜右侧向左侧迁移, A 正确; a 极为负极, 发生氧化反应, B 正确; 电池工作一段时间后, 浓差抹平, 两侧溶液浓度相等, C 错误; 该原电池的负极反应式为 $\text{Ag} - \text{e}^- = \text{Ag}^+$, 正极反应式为 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$, 其总反应不是氧化还原反应, D 正确。

知识归纳 原电池原理的应用

(1) 比较金属的活动性强弱: 原电池中, 负极一般是活动性较强的金属, 正极一般是活动性较弱的金属(或非金属)。(2) 加快化学反应速率: 氧化还原反应形成原电池时, 反应速率加快。(3) 用于金属的防护: 将需要

保护的金属制品作原电池的正极而受到保护。(4) 设计制作化学电源。① 首先将氧化还原反应分成两个半反应。② 根据原电池的工作原理,结合两个半反应,选择正、负电极材料以及电解质溶液。

9. B 由于 b 为含有碳杂质的 Al, C、Al、稀硫酸可构成原电池,溶液中的 H^+ 可在该极上获得电子产生 H_2 , 故在 b 极上可观察到有气泡产生, A 错误; 由于 Al 可与 NaOH 溶液反应, 故 Al 为原电池的负极, 实际上, Mg 的活动性强于 Al, 不能据此判断 Al 的活动性强于 Mg, C 错误; Cu 能与 FeCl_3 发生氧化还原反应, 能够形成原电池而产生电流, D 错误。

知识拓展 “特殊”原电池原理的深度分析

(1) Al-Cu-浓硝酸电池。

开始, 活泼金属铝作负极被氧化, 由于铝表面很快形成致密氧化物薄膜阻止内部铝继续进行反应, 使铝钝化; 然后钝化铝作正极, 铜被浓硝酸氧化, 作负极。铜电极的电极反应式为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$; 钝化铝电极的电极反应式为 $2\text{NO}_3^- + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) Mg-Al-烧碱溶液电池。

镁不溶于烧碱, 铝可溶于烧碱, 铝作负极, 镁作正极。铝电极的电极反应式为 $2\text{Al} - 6\text{e}^- + 8\text{OH}^- = 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$; 镁电极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 。

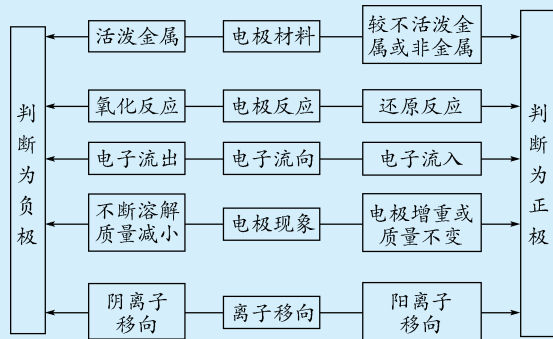
注意: 原电池的正极和负极与电极材料的性质有关, 也与电解质溶液的种类有关, 不要形成活泼电极一定作负极的思维定式。

10. D 正极电势高于负极电势, 由表中数据和图示可知, 当甘汞电极作正极时, 正极得电子, 盐桥中的阳离子移向甘汞电极, 当甘汞电极作负极时, 负极失电子, 盐桥中的阴离子移向甘汞电极, A 错误; 若 M 为 Cu, 则甘汞电极作负极, Cu 作正极, 正极得电子, 电极反应式为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, B 错误; 当甘汞电极作负极时, 失电子, 电极反应式为 $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, 当甘汞电极作正极时, 得电子, 电极反应式为 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$, C 错误; 当甘汞电极作正极时, 电极反应式为 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$, 为保证溶液呈电中性, 盐桥中的 K^+ 移向甘汞电极, 当甘汞电极作负极时, 电极反应式为 $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, 为保证溶液呈电中性, 盐桥中的 Cl^- 移向甘汞电极, 因此测定过程中, 甘汞电极内部 KCl 晶体可能增多, D 正确。

11. C Fe 的活泼性大于 Cu, 铁环作为柠檬电池的负极, 铜线为正极, 电子由铁环经过发光二极管流向铜线, A、B 错误; 铁环作柠檬电池的负极, Fe 失电子, 故负极的电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, C 正确; 酒精是非电解质, 不能导电, 不能将柠檬替换成盛装酒精溶液的装

置, D 错误。

方法技巧 判断原电池正、负极的方法



12. C 图甲为原电池装置, Cr 作负极, Cu 作正极, 盐桥中的阴离子移向 Cr 电极的烧杯中, A 错误; 图甲中 Cu 电极上产生无色气泡, 即产生 H_2 , Cu 电极为正极, Cr 电极为负极, 电子由 Cr 电极经导线流向 Cu 电极, 图乙中 Cr 电极上产生气泡, Cr 电极为正极, Cu 电极为负极, 电子由 Cu 电极经导线流向 Cr 电极, B 错误, C 正确; 根据图甲中现象可知, 两种金属的活动性 $\text{Cr} > \text{Cu}$, D 错误。

13. C 0~8.5 min 内, 相同条件下, 装置①中生成的气体没有装置②中生成的气体多, 所以生成气体的平均速率 $\text{①} < \text{②}$, A 正确; 装置①中 Zn 和 H_2SO_4 溶液发生反应, 装置②为 Cu-Zn- H_2SO_4 原电池, 故两个装置中的反应均为 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$, B 正确; 对比两装置的溶液温度, 说明装置①中化学能转化的热能比装置②中的多, 但两装置总反应均为 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, 反应释放的总能量与生成的气体的量成正比, 由表中数据可知, 时间相同时, 装置①中生成的气体没有装置②中生成的气体多, 所以反应释放的总能量 $\text{①} < \text{②}$, C 错误; 生成气体的体积相同时, 两反应释放的总能量相等, 最终两装置的溶液温度 $\text{①} > \text{②}$, 说明装置②中反应的化学能部分转化为电能, D 正确。

14. (1) b (2) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (3) AC (4) ABC

【解析】 (1) 由总反应可知, 石墨 a 作正极, 石墨 b 作负极, 原电极中阴离子移向负极。

(3) 原电池的反应为自发的氧化还原反应, A、C 符合题意。

(4) 双液原电池将正极区和负极区分开, 防止两极的物质直接反应, 提高能量转化率, A 符合题意; 双液原电池两极反应能持续进行, 能提供持续稳定的电流, B 符合题意; 双液原电池通过盐桥形成闭合回路, 使电池稳定工作, C 符合题意。

限时小练 20 化学电源

1. B 放电时, Zn 元素的化合价由 0 价变为 +2 价、H 元素的化合价由 +1 价变为 0 价, 所以 Zn 是负极、石墨

棒是正极,A 错误;石墨棒是正极,正极上 NH_4^+ 得电子发生还原反应,电极反应式为 $2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$,所以 NH_3 在石墨棒上生成,B 正确;电流从正极流向负极,即由石墨棒流向锌片,C 错误;石墨棒是正极,正极反应式为 $2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$,所以 H_2 在石墨棒上生成,D 错误。

2. C Zn 比 Cu 活泼,Zn 作负极,Zn 失电子生成 Zn^{2+} ,Cu 作正极,正极上 H^+ 得电子生成 H_2 ,消耗 H^+ ,故 Zn^{2+} 向 Cu 电极方向移动,Cu 电极附近溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小,A 正确;银锌电池中, Ag_2O 作正极,得电子被还原成 Ag,KOH 溶液作电解质溶液,电极反应式为 $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$,B 正确;锌锰干电池中,锌筒为负极,石墨棒为正极,电子在外电路中由负极(锌筒)流向正极(石墨棒),电子不经过电解质溶液,C 错误;铅蓄电池的总反应为 $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,放电一段时间后, H_2SO_4 被消耗,同时生成 PbSO_4 和水,因而电解质溶液的酸性减弱,导电能力下降,D 正确。

3. D 放电时的总反应为 $\text{Mg} + n\text{S} \rightleftharpoons \text{MgS}_n$,该电池的负极材料为 Mg,但正极材料不是固体硫,因为固体硫不导电,必须附在导电的电极上,A 错误;电解质溶液若选用 CuSO_4 溶液,会与 Mg 直接反应,发生自耗现象,正极优先放电的是 Cu^{2+} 而不是 S,B 错误;放电时溶液中的阳离子向正极移动,C 错误;金属 Na、Li 的活动性较强,若将金属 Mg 换成金属 Na 或 Li,则总反应为 $2\text{Na} + n\text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_n$ 或 $2\text{Li} + n\text{S} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{S}_n$,也可以形成原电池,D 正确。

4. D t_1 s 前,Al 在浓硝酸中发生钝化,铝片为负极,铜片为正极,随着反应进行,铝表面钝化形成的氧化膜阻碍内部 Al 继续反应, t_1 s 后,铜片为负极,铝片为正极。 t_1 s 前,铝片作负极,失电子发生氧化反应,其电极反应式为 $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$,A 正确; t_1 s 时,随着反应进行,铝表面钝化形成的氧化膜阻碍内部 Al 继续反应,B 正确;由图乙知, t_1 s 后,电流方向发生改变,铜片变为负极,发生氧化反应,铝片变为正极,C 正确;整个过程中,正极上都是 NO_3^- 放电生成 NO_2 ,则烧杯中发生 NO_2 溶于 NaOH 溶液中生成 NaNO_3 和 NaNO_2 的反应,发生反应的离子方程式为 $2\text{NO}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$,D 错误。

5. C 根据化学方程式可知,Al 失电子,发生氧化反应,故 Al 为电源负极, Ag_2O 为电源正极,放电时, Ag_2O 在正极上得电子,被还原成 Ag,电极反应式为 $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$,A、B 正确;放电时,负极的电极反应式为 $\text{Al} - 3\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$,负极区 $c(\text{OH}^-)$ 减小,pH 减小,C 错误;原电池放电时,阳离子向正极移动,即 Na^+ 通过阳离子交换膜向右侧移动,D 正确。

6. C 该微生物燃料电池可将污水中的乙二胺

$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$ 氧化成环境友好的物质,则产物为 CO_2 和 N_2 ,根据反应物所处区域可知,a 电极为负极,在 a 电极上 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 失电子发生氧化反应,负极的电极反应式为 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 + 4\text{H}_2\text{O} - 16\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{N}_2 \uparrow + 16\text{H}^+$,A 错误;原电池中阳离子向正极移动,a 电极是负极,b 电极是正极,所以 H^+ 透过质子交换膜由左向右移动,B 错误;该装置是原电池,可将化学能转化为电能,C 正确;因为是酸性溶液,b 电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,所以 b 电极附近溶液的 pH 变大,D 错误。

7. B 甲烷燃料电池工作时,化学能转化为电能,A 正确;A 极上 O_2 转化为 O^{2-} ,得电子,发生还原反应,A 极为正极,B 错误;B 极上 CH_4 转化为 CO_2 ,为负极,电极反应式为 $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,C 正确;该电池的总反应为 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,D 正确。

8. C 放电时,阴离子向负极移动,即 O^{2-} 由电极乙移向电极甲,A 错误;反应生成物均为无毒无害的物质,应生成 N_2 ,则电池总反应为 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,B 错误;由电池总反应 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 可知,当电极甲上有 1 mol N_2H_4 消耗时,电极乙上有 1 mol O_2 被还原,所以标准状况下电极乙上有 22.4 L O_2 参与反应,C 正确;电池外电路的电子从电池的负极流向正极,即由电极甲移向电极乙,D 错误。

知识归纳 “高效、环境友好”的燃料电池举例

(1) 燃料电池常用的燃料: H_2 、CO、烃(如 CH_4 、 C_2H_6)、醇(如 CH_3OH)、肼(N_2H_4)等。(2) 燃料电池常用的电解质:① 酸性电解质溶液,如 H_2SO_4 溶液;② 碱性电解质溶液,如 NaOH 溶液;③ 熔融氧化物;④ 熔融碳酸盐,如 K_2CO_3 。

9. D 由图可知,左侧电极发生失电子的氧化反应,故左侧电极是负极,燃料电池中,燃料通入负极,故 a 为 CH_4 ,右侧电极是正极,应发生得电子的还原反应,故 b 为 O_2 ,不是 CO_2 ,A 错误; CO_3^{2-} 向负极迁移,B 错误;此电池是用熔融碳酸盐作电解质,只能在高温下进行工作,C 错误。

知识归纳 燃料电池正、负极的判断

燃料电池是原电池原理,通入燃料的一极是负极,发生氧化反应,通入助燃剂的一极是正极,发生还原反应。

10. C 由题干信息和图示可知,a 极为正极, Co^{2+} 在 a 极上得电子生成 Co;b 极为负极,Zn 在 b 极上失电子生成 Zn^{2+} 。原电池中正极电势高于负极电势,a 极为正极,b 极为负极,则电势:a 极 > b 极,A 正确;放电时,电流由正极经导线流向负极,即由 a 极经外电路流向 b 极,B 正确;Mn、Zn、Co 的活动性依次减弱,若用 MnSO_4 溶液替代 CoSO_4 溶液,则 Zn 与 MnSO_4 不能发生反应,电池不能继续放电,C 错误;b 极质量减轻 13.0 g,则有 13 g(即 0.2 mol)Zn 被消耗,发生反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons$

第二节 电解池

限时小练 21 电解原理

Zn^{2+} , 负极失电子总数为 0.4 mol, a 极质量净增 8.26 g, 则有 8.26 g (即 0.14 mol) Co 生成, 发生反应 $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$, 正极得电子总数为 0.28 mol, 故该电池效率 $= \frac{0.28 \text{ mol}}{0.4 \text{ mol}} \times 100\% = 70\%$, D 正确。

11. D 该电池通过光照发生化学反应, 形成原电池, 将光能转化为化学能, A 正确; 根据图示, 在 a 电极上 H^+ 得电子变成 H_2 , a 电极的电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$, B 正确; 根据图示, 光照后, b 电极上, Fe^{2+} 失去电子生成 Fe^{3+} , 电极反应式为 $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$, C 正确; 电池工作时, a 极区消耗的 H^+ 的物质的量与通过离子交换膜进入 a 极区的 H^+ 的物质的量相等, 因此 a 极区溶液的 pH 不变, D 错误。

12. D 电池充电时是电解池的工作原理, b 极为阴极, 发生得电子的还原反应, 电极反应式为 $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$, A 正确; 放电时, 负极 (b 极) 发生失电子的氧化反应, 电极反应式为 $\text{Cr}^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$, B 正确; 电池放电时, 阴离子从正极室穿过选择性透过膜移向负极室, 即 Cl^- 从 a 极穿过选择性透过膜移向 b 极, C 正确; 放电时, 电路中每通过 0.1 mol 电子, 就会有 0.1 mol Fe^{3+} 得电子转化为 Fe^{2+} , 但减小的浓度还与溶液体积有关, 因此不能确定 Fe^{3+} 浓度降低的值, D 错误。

13. C 根据题给信息知, 该装置是将化学能转化为电能的原电池, 由图可知, M 是负极, N 是正极, 电解质溶液为酸性溶液, 负极上失电子发生氧化反应, 正极上得电子发生还原反应。M 是负极, N 是正极, 质子透过离子交换膜由左 (M 极) 向右 (N 极) 移动, A 错误; 电子从 M 极 (负极) 流出, 与 X 相连接处是电子流入端, 则与 X 相连接是用电器标有“—”的接线柱, B 错误; 有机物在负极 M 上失电子发生氧化反应, 电极反应式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + 7n\text{H}_2\text{O} - 24ne^- \rightleftharpoons 6n\text{CO}_2 \uparrow + 24n\text{H}^+$, C 正确; 每转化掉 16.2 g (即 $\frac{0.1}{n}$ mol) 淀粉时, 转移电子的物质的量为 2.4 mol, 由得失电子守恒知, N 电极产生 0.6 mol N_2 , 在标准状况下的体积为 13.44 L, D 错误。

14. (1) ① 负极 ② H_2 O_2 ③ $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

(2) b

【解析】(1) ① 氢氧燃烧电池中, H_2 失电子, 发生氧化反应, 故通入 H_2 的一极是电池的负极。② 原电池工作时, 电子由负极经导线流向正极, 由①中分析可知, 通入 H_2 的一极为负极, 通入 O_2 的一极为正极, 所以电子从通入 H_2 的一极经导线流向通入 O_2 的一极。③ 通入 O_2 的一极为正极, KOH 溶液为碱性介质, 电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 。

(2) Mg- H_2O_2 电池中, Mg 是活泼金属, 容易失去电子, 作负极, a 错误; H_2O_2 在酸性条件下具有强氧化性, 在石墨电极上得到电子, 发生还原反应, b 正确。

1. D 根据图中电流方向可知, a 为正极, b 为负极, A 错误; a 为正极, b 为负极, 则 c 为阳极, d 为阴极, B 错误; 电解过程中, d 电极附近 Cu^{2+} 得电子转化为 Cu, 并附着在 d 电极上, 所以 d 电极的质量增加, C 错误; 电解过程中, c 电极附近 Cl^- 失电子转化为 Cl_2 , 因此 Cl^- 浓度减小, D 正确。

2. D 用 Ag 作阳极、Fe 作阴极电解 AgNO_3 溶液时, 阳极上, Ag 失电子发生氧化反应, 电极反应式为 $\text{Ag} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$, 阴极上, Ag^+ 得电子发生还原反应, 电极反应式为 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$, 所以电解质溶液中 H^+ 、 NO_3^- 、 Ag^+ 的浓度都不变, 阴极上析出的 Ag 附着在 Fe 电极上, 所以阴极质量增加, 而图乙中 y 不变, 说明 y 轴不可能表示阴极质量。故选 D。

3. B 电解一段时间后, a 电极与试纸接触处出现一个双色同心圆, 内圈为白色, 外圈呈浅红色, 说明 a 电极附近生成的是 Cl_2 , Cl_2 和 H_2O 反应生成的 HClO 具有漂白作用, 使试纸变白, 生成的盐酸具有酸性, 使试纸外圈呈红色, 说明 a 电极为阳极, b 电极为阴极, 阴极水中 H^+ 放电生成 H_2 , OH^- 浓度增大, pH 试纸变蓝色。根据分析可知, b 电极是阴极, a 电极为阳极, A 错误; a 电极和电源正极连接, b 电极与电源的负极相连接, B 正确; 电解过程中, 水中的 H^+ 放电生成 H_2 , 所以水是氧化剂, C 错误; 根据现象分析, b 电极为电解池的阴极, 水中 H^+ 得到电子生成 H_2 , 阴极附近 OH^- 浓度增大, 附近溶液的碱性增强, pH 变大, D 错误。

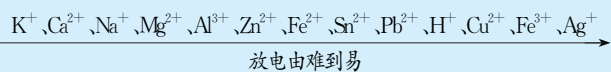
4. D 由装置图可知, 这是两个串联的电解池, 在串联电路中电子转移的数目相等; 由于电极材料都是惰性电极, 所以均是溶液中的微粒在电极上放电。由于电解过程中, 阴极电极 b 和 d 上没有气体逸出, 但质量均增大, 且增重 $b > d$, 说明在溶液中都含有不活泼金属的盐, 放电生成金属单质。由阳离子得电子能力顺序可知, 盐溶液中 Mg^{2+} 得电子能力小于 H^+ , 所以电解 MgSO_4 溶液时, 阴极上不能生成金属单质, 而是生成 H_2 , A 不符合题意; 由阳离子得电子能力顺序可知, 盐溶液中 Ag^+ 和 Pb^{2+} 的得电子能力均大于 H^+ , 因此电解 AgNO_3 溶液时, d 电极上生成 Ag, 电解 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液时, b 电极上生成 Pb, 两池中的电极上转移的电子相等, 设转移 2 mol 电子, d 电极生成 2 mol Ag, 增重 216 g, b 电极生成 1 mol Pb, 增重 207 g, 质量增加 $b < d$, B 不符合题意; 电解 FeSO_4 溶液和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液时, b 电极生成 Fe, d 电极生成 H_2 , d 电极质量不变, C 不符合题意; 电解 AgNO_3 溶液和 CuSO_4 溶液时, b 电极生成 Ag, d 电极生成 Cu, 两池中的电极上转移的电子数相等, 设转移 2 mol 电子, b 电极生成 2 mol Ag, 增重 216 g, d 电极生

成 1 mol Cu, 增重 64 g, 质量增加 $b > d$, D 符合题意。

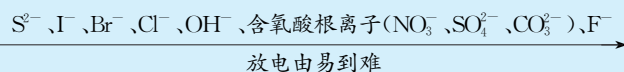
5. B 该装置是电解池, 电子只能沿着导线移动, 不能进入溶液中, A 错误; Fe 电极为阴极, 电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 铁电极附近溶液中的 OH^- 浓度增大, 碱性增强, 酚酞遇碱变红, B 正确; 石墨为阳极, 发生失电子的氧化反应, 不能实现石墨上镀铜, C 错误; 若将电源反接, Fe 作阳极, Fe 失电子生成 Fe^{2+} , 石墨作阴极, 电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, Fe^{2+} 和阴极区迁移过来的 OH^- 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 白色沉淀, 但是溶液中的 O_2 能够把 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 氧化为红褐色沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不能较长时间保持白色, D 错误。

方法技巧 电解池阴、阳两极上的放电顺序

(1) 阴极: 氧化性强的先放电 (与电极材料无关), 放电顺序如下:



(2) 阳极: 若是活性电极作阳极, 则活性电极首先失电子, 发生氧化反应。若是惰性电极作阳极, 放电顺序如下:



注意: ① 阴极不管是什么材料, 电极本身都不反应, 一定是溶液 (或熔融电解质) 中的阳离子放电。② 最常用、最重要的放电顺序为阳极: $\text{Cl}^- > \text{OH}^-$; 阴极: $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$ 。③ 电解水溶液时, $\text{K}^+ \sim \text{Al}^{3+}$ 不可能在阴极放电。

6. C 由题图可知, Pt 电极上发生氧化反应: $\text{Co}^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$, 故 Pt 电极为阳极, 甲电极是正极, A 正确; 石墨电极为阴极, 表面上发生还原反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$, CO_2 和 H_2 经导管进入澄清石灰水中, CO_2 使澄清石灰水变浑浊, 则丙气体的主要成分是 H_2 , B 正确; 根据题图“间接电化学氧化”原理, 在溶液中 Co^{3+} 将 CH_3OH 氧化成 CO_2 气体, C 错误; 在电解过程中 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的总物质的量不变, D 正确。

7. D 根据电池装置分析可知, 甲池为甲烷燃料电池, 电解质溶液为 KOH 溶液, 通入 CH_4 的一极为负极, 电极反应式为 $\text{CH}_4 + 10\text{OH}^- - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$, 通入 O_2 的一极为正极, 电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, 乙池为电解池, M 为阴极, N 为阳极, 由于 M、N 两个电极的质量都不减少, 因此 Fe 作阴极, 阳极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$, 阴极的电极反应式为 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ 。根据分析可知, N 极的电极材料为石墨, A 错误; 甲烷为负极, 电极反应式为 $\text{CH}_4 + 10\text{OH}^- - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$, 碱性条件下生

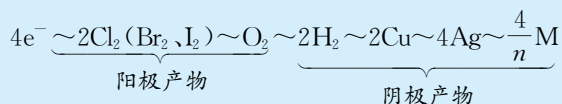
成 CO_3^{2-} , B 错误; 乙池中电解质溶液为 AgNO_3 溶液, 总反应式为 $4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 4\text{H}^+ + 4\text{Ag} + \text{O}_2 \uparrow$, C 错误; 根据电极反应式知, 乙池中电极析出 0.02 mol 金属 Ag 时, 转移 0.02 mol e^- , 则消耗 0.005 mol O_2 , 在标准状况下的体积为 0.112 L, 即 112 mL, D 正确。

8. A 用惰性电极电解 100 mL K_2SO_4 和 CuSO_4 的混合溶液, 阳极的电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$, 阴极的电极反应式为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$, 阳极生成 3.36 L (即 0.15 mol) O_2 , 失去的电子数为 0.6 mol, 阴极生成 2.24 L (即 0.1 mol) H_2 , 得到的电子数为 0.2 mol, 则剩余 0.4 mol 电子由 Cu^{2+} 获得, 生成 0.2 mol Cu, 因此电解质要想恢复至电解前的浓度, 需要 0.2 mol Cu、0.2 mol H 和 0.3 mol O, 可加入 0.2 mol CuO (或 CuCO_3) 和 0.1 mol 水或 0.1 mol $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。故选 A。

9. B 若在一电极上析出 0.3 mol Cu, 阴极得到电子的物质的量 = $0.3 \text{ mol} \times 2 = 0.6 \text{ mol}$, 阳极发生反应 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$, 则 0.6 mol Cl^- 生成 0.3 mol Cl_2 , 失去 0.6 mol e^- , 则产生气体的体积 = $0.3 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.72 \text{ L}$ 。故选 B。

方法技巧 电化学综合计算的方法

(1) 根据总反应式计算。先写出电极反应式, 再写出总反应式, 最后根据总反应式列出比例式计算。(2) 根据得失电子守恒计算。① 用于串联电路中阴、阳两极产物, 正、负两极产物, 相同电量等类型的计算, 其依据是电路中转移的电子数相等。② 用于混合溶液中电解的分阶段计算。(3) 根据关系式计算。根据得失电子守恒建立起已知量与未知量之间的桥梁, 构建计算所需的方程式。如以通过 4 mol e^- 为桥梁可构建如下关系式:



(式中 M 为金属, n 为其离子的化合价数值)

该关系式具有总揽电化学计算的作用和价值, 熟记电极反应式, 灵活运用关系式便能快速解答常见的电化学计算问题。

10. D 根据图示可知, 在 a 电极上, H_2O 电离产生的 H^+ 得电子被还原为 H_2 , 则 a 电极为阴极, 在 b 电极上, NH_3 失电子被氧化为 N_2 , 因此 b 电极为阳极, A 错误; 电解时, a 电极上发生反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 反应消耗 H_2O , 产生 OH^- , 因此电解后左侧电极室 KOH 溶液的浓度增大, 则溶液 pH 会增大, B 错误; 电解过程中阴离子移向阳极, 故阴离子会通过阴离子交换膜从左向右迁移, C 错误。

11. C 电解前, 阳极溶液中溶质为 K_2CrO_4 , 设其物质的量为 1 mol, $n(\text{K}) = 2n(\text{Cr}) = 2 \text{ mol}$, 电解过程中, K^+

透过阳离子交换膜进入左室,阳极液中 K^+ 含量降低,若此时阳极溶液中 K 与 Cr 的物质的量之比为 d , $n(K) = d \times n(Cr) = d \text{ mol}$, $n_{\text{转移}}(K) = (2-d) \text{ mol}$, 由 $CrO_4^{2-} \sim H^+ \sim K^+$ (转移) 知,反应掉的 $n(K_2CrO_4) = n_{\text{转移}}(K) = (2-d) \text{ mol}$, 则此时 K_2CrO_4 的转化率 $= \frac{(2-d) \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 2-d$, C 错误。

12. B 该电解装置的目的是从含 $GCOONa$ 的溶液中提取 $NaOH$ 和 $GCOOH$, 即 $NaOH$ 稀溶液在 M 极转化为 $NaOH$ 浓溶液, $GCOOH$ 稀溶液在 N 极转化为 $GCOOH$ 浓溶液, 故 M 极为阴极, 电极反应式为 $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^-$, N 极为阳极, 电极反应式为 $2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 \uparrow + 4H^+$; ②室 $GCOONa$ 溶液中的 Na^+ 透过膜 a 向左侧迁移, $GCOO^-$ 透过膜 b 向右侧迁移, 则膜 a 为阳离子交换膜, 膜 b 为阴离子交换膜, 水解离出的 H^+ 经过膜 c 向左侧迁移, 膜 c 为阳离子交换膜; ⑤室 $GCOONa$ 溶液中的 Na^+ 透过膜 e 向左侧迁移, $GCOO^-$ 透过膜 f 向右侧迁移, 膜 e 为阳离子交换膜, 膜 f 为阴离子交换膜, 水解离出的 OH^- 经过膜 d 向右侧迁移, 膜 d 为阴离子交换膜。根据分析可知, M 极为阴极, A 正确; $GCOO^-$ 透过膜 b 向右侧迁移, 水解离出的 H^+ 经过膜 c 向左侧迁移, ③室产生 $GCOOH$, Na^+ 透过膜 e 向左侧迁移, 水解离出的 OH^- 经过膜 d 向右侧迁移, ④室产生 $NaOH$, 两室所得产物不同, B 错误; 膜 a 为阳离子交换膜, 膜 b 为阴离子交换膜, C 正确; N 极为阳极, 电极反应式为 $2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 \uparrow + 4H^+$, D 正确。

13. (1) A B $CH_3OCH_3 + 3H_2O - 12e^- \rightleftharpoons 2CO_2 + 12H^+$ (2) ① 负 ② $2HSO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 2H_2O$ ③ $2NO + 2S_2O_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons N_2 + 4HSO_3^-$ (3) ① 正 ② 5

【解析】 (2) ② 阴极发生还原反应, HSO_3^- 被还原为 $S_2O_4^{2-}$, 则 a 是直流电源的负极。
(3) ② 根据盖斯定律, $2 \times (i - ii) + iii$, 可得 $5Cl_2 + 2CN^- + 12OH^- \rightleftharpoons N_2 + 10Cl^- + 2CO_3^{2-} + 6H_2O$, 根据反应, 除去 $2 \text{ mol } CN^-$, 外电路中至少需要转移 $10 \text{ mol } e^-$, 则除去 $1 \text{ mol } CN^-$, 至少需要转移 $5 \text{ mol } e^-$ 。

限时小练 22 电解原理的应用

1. C 利用电解法将含有 Fe 、 Zn 、 Ag 、 Pt 等杂质的粗铜提纯时, 粗铜作阳极, 精铜作阴极, A 正确; 越活泼的金属, 越易失去电子, 阳极上金属的放电顺序为 Zn 、 Fe 、 Cu , B 正确; 电解精炼时, 精铜作阴极, 连接电源负极, 电极反应式为 $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$, C 错误; Ag 、 Pt 等金属不如铜活泼, 沉淀在阳极底部成为阳极泥, D 正确。

知识归纳 金属的精炼方法

以铜为例, 粗铜中通常含有 Zn 、 Fe 、 Ni 、 Ag 、 Au 等杂质。

电极名称	电极材料	电极反应式	电解质溶液
阳极	粗铜	$Zn - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}$, $Fe - 2e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $Ni - 2e^- \rightleftharpoons Ni^{2+}$, $Cu - 2e^- \rightleftharpoons Cu^{2+}$	$CuSO_4$ 溶液
阴极	纯铜	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	

粗铜中比较活泼的金属杂质形成阳离子进入溶液, 金属活动性弱于 Cu 的金属 (Ag 和 Au) 沉淀在电解槽底部, 形成阳极泥。

2. B 装置甲为电解 $CuCl_2$ 溶液的装置, 左侧的石墨电极与电源负极相连, 为阴极, 电极反应式为 $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$, 右侧的石墨电极为阳极, 电极反应式为 $2Cl^- - 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 \uparrow$; 装置乙为电镀铜的装置, 铜片为阳极, 电极反应式为 $Cu - 2e^- \rightleftharpoons Cu^{2+}$, 待镀铁制器为阴极, 电极反应式为 $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ 。装置甲中阴极上析出红色物质 Cu , A 错误; 装置甲左侧石墨电极上析出 Cu , 转移 0.1 mol 电子时, 会生成 0.05 mol (即 3.2 g) Cu , 右侧无固体析出, 故装置甲两极质量差为 3.2 g , B 正确; 装置乙通电一段时间后, 铁制器表面镀上了一层铜, 撤去直流电源后无法形成原电池, 电流表指针不会偏转, C 错误; 将装置乙中的铜片更换为锌片, 阳极的电极反应式为 $Zn - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}$, 氧化性 $Zn^{2+} < Cu^{2+}$, 阴极上 Cu^{2+} 优先放电, 无法实现镀锌, D 错误。

3. A 左侧产生 Cl_2 , 说明左侧发生氧化反应, 为电解池的阳极, 右侧发生还原反应生成 H_2 , 所以右侧为阴极。根据图中箭头可知, 离子交换膜允许离子向阴极移动, 电解池中阳离子移向阴极, 所以离子交换膜为阳离子交换膜, A 错误; 阴极水电离出的 H^+ 放电产生 H_2 , 同时产生 OH^- , 阳极的 Na^+ 移向阴极, 所以阴极可以得到浓度较高的烧碱溶液, B 正确; 根据分析可知, 左侧金属钛网为阳极, 右侧钢网为阴极, C 正确; 食盐水中的 Cl^- 要在阳极放电, 所以精制的食盐水需要加到电解槽阳极室, D 正确。

4. D $AlCl_3$ 是共价化合物, 不能通过电解熔融 $AlCl_3$ 冶炼金属 Al , 工业上通过电解熔融 Al_2O_3 冶炼金属 Al , A 错误; 电镀时, 待镀金属作阴极, 镀层金属作阳极, B 错误; 电解精炼铜时, 阳极上除铜外, 还有其他较活泼金属杂质放电, 而阴极上只有铜析出, 故阳极减少的质量不等于阴极增加的质量, C 错误; 工业上用电解饱和食盐水制备烧碱、 Cl_2 等化工原料, D 正确。

5. C 由 $ClO_2 \rightarrow ClO_2^-$ 知, ClO_2 在阴极发生得电子的

还原反应,a极为负极,若直流电源为铅蓄电池,则a极为Pb电极,A错误;阳极发生失电子的氧化反应,电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,B错误;NaOH不参与电极反应,则阳离子交换膜左侧NaOH的物质的量不变,由B项分析知,气体X为 Cl_2 ,C正确;阳离子(Na^+)由阳离子交换膜右侧(阳极区)向左侧(阴极区)迁移,D错误。

知识归纳 与电解池有关的知识总结

电解池中与电源正极相连的是电解池的阳极,阳极发生氧化反应。与电源负极相连的是电解池的阴极,阴极发生还原反应。一般来说,溶液中阳离子向阴极移动并在阴极上放电,而溶液中阴离子向阳极移动并在阳极上放电,若阳极材料是活泼电极,则优先于溶液中的阴离子放电。

6. C 由总反应知,通入 CO_2 的一极为阴极,则电极Y为阳极,阳极的电极反应式为 $\text{Cl}^- - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}^- + 2\text{H}^+$,生成的 H^+ 通过质子交换膜移向阴极区,故通电一段时间,阳极区溶液pH几乎保持不变,C错误。

7. D 由图可知,通入空气的多孔电极b为正极,正极的电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$,通入 CH_4 的多孔电极a为负极,由 O^{2-} 可以在固体电解质中移动知,负极的电极反应式为 $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 4\text{O}^{2-} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,A错误;电池工作时,电子由负极经外电路流向正极,故电子由多孔电极a经传感控制器流向多孔电极b,B错误;由 $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 4\text{O}^{2-} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 知,当标准状况下112 mL CH_4 在多孔电极a上完全反应时,电路中通过电子 $= \frac{0.112 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8 = 0.04 \text{ mol}$,可消耗0.01 mol O_2 ,C错误;将两电极反应式叠加可得总反应的化学方程式 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,D正确。

8. B 由图可知,玻碳电极上 H_2O 放电生成 O_2 和 H^+ ,发生氧化反应,则玻碳电极为阳极,铂电极和 AgCl/Ag 电极为阴极,故a极为负极,b极为正极,A错误;玻碳电极为阳极,电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$,B正确;铂电极为阴极,铂电极上发生反应 $2\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 12\text{H}^+ = \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, AgCl/Ag 电极上发生反应 $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$,故转移4 mol e^- 时,阳极产生1 mol O_2 ,阴极产生 C_2H_4 ,则装置共产生的气体体积大于22.4 L(标准状况下),C错误; AgCl/Ag 电极上发生反应 $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$,则 AgCl/Ag 电极的质量减小,D错误。

9. B 根据图示阳离子移动方向可知,铁电极为阳极,则A、B分别为直流电源的正极和负极,A正确;阳极上Fe失电子生成 Fe^{2+} ,电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$,生成的 Fe^{2+} 与溶液中的亚硝酸盐发生氧化还原反应,离子方程式为 $2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} = \text{N}_2 \uparrow + 6\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$,当电解过程转移0.6 mol e^- 时,根据左侧区域反

应,溶解的Fe为0.3 mol,则放出 N_2 的物质的量 $= 0.3 \text{ mol} \times \frac{1}{6} = 0.05 \text{ mol}$, $m(\text{N}_2) = 0.05 \text{ mol} \times 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.4 \text{ g}$,但会有部分 Fe^{3+} 移向右侧,故左侧区域减小的质量大于1.4 g,B错误,C正确;当右侧区域pH较小时,会有气体逸出,即有 H_2 放出,电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$,该现象说明 H^+ 的氧化性强弱与 $c(\text{H}^+)$ 有关,D正确。

10. A 以四甲基氯化铵 $[(\text{CH}_3)_4\text{NCl}]$ 制备四甲基氢氧化铵 $[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}]$,需要 OH^- ,阴极发生还原反应可提供 OH^- ,电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,则收集到 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 的区域是d,A错误,B正确;电解时, Cl^- 在阳极放电产生 Cl_2 , H_2O 在阴极放电产生 H_2 ,二者混合可发生爆炸,阳离子交换膜可隔开两种气体,防止其混合发生爆炸,C正确;每制得0.1 mol $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$,转移0.1 mol e^- ,阳极产生0.05 mol Cl_2 ,D正确。

11. D 催化电解 KNO_3 溶液制氨的过程中, KNO_3 发生还原反应,则电极a为阴极,电极b为阳极,双极膜界面产生的 H^+ 移向阴极、 OH^- 移向阳极,阴极反应式为 $\text{NO}_3^- + 8\text{e}^- + 7\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{OH}^-$,阳极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,电解总反应为 $\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 \uparrow + \text{OH}^-$ 。根据分析可知,“卯榫”结构双极膜中的 H^+ 移向电极a(阴极)、 OH^- 移向电极b(阳极),A正确;电极b的电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,B正确;阴极反应式为 $\text{NO}_3^- + 8\text{e}^- + 7\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{OH}^-$,故每生成1 mol $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,转移8 mol e^- ,同时双极膜处有8 mol H^+ 移向阴极,即有8 mol H_2O 解离,C正确;Ⅱ室为阳极区,电解过程中,每消耗4 mol OH^- ,转移4 mol e^- ,同时双极膜处有4 mol OH^- 移向电极b进入Ⅱ室,故Ⅱ室中KOH的物质的量不变,D错误。

12. C 通电一段时间后发现溶液中的 Fe_2O_3 固体逐渐溶解,即阳极电解生成的 H^+ 通过质子交换膜进入Ⅱ室和 Fe_2O_3 反应,则石墨电极Ⅱ为阳极,电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,石墨电极Ⅰ为阴极,电极反应式为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 。石墨电极Ⅰ为阴极,a为电源的负极,A错误;石墨电极Ⅱ为阳极,电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,生成 H^+ ,向石墨电极Ⅱ附近滴加石蕊溶液,出现红色,B错误;1.6 g Fe_2O_3 为0.01 mol,完全溶解时消耗0.06 mol H^+ ,根据阳极的电极反应式 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 可知,产生0.06 mol H^+ ,产生 O_2 的物质的量为0.015 mol,其在标准状况下的体积为0.336 L,C正确;左侧为阴极,右侧为阳极,阴离子移向阳极,则 Cl^- 通过阴离子交换膜由左向右移动,D错误。

13. C 由电池的总反应 $\text{FeS} + 2\text{Li} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Li}_2\text{S}$ 可知, Li 被氧化为 Li_2S , Li 为负极, FeS 被还原为 Fe, FeS 为正极, 用该电池为电源电解含镍酸性废水并得到单质 Ni, 则镀镍铁棒为阴极, 电极反应式为 $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$, 炭棒为阳极, 电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。炭棒为阳极, 外电路中, 电子由炭棒流向正极 FeS, A 正确; 电解过程中为平衡 a 室、c 室中的电荷, a 室中的 Na^+ 和 c 室中的 Cl^- 分别通过阳离子交换膜和阴离子交换膜移向 b 室中, 使 b 室中 NaCl 溶液的物质的量浓度不断增大, 则 m 为阳离子交换膜, B 正确; Li 电极反应式为 $\text{Li} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}^+$, 当 Li 电极质量减轻 7 g (即 1 mol) 时, 转移 1 mol e^- , b 室离子数增加 2 mol (即 1 mol Na^+ 和 1 mol Cl^-), C 错误; 若与电源连接时将电极接反, 则镀镍铁棒作阳极, 活泼金属会失去电子而易发生腐蚀, D 正确。

14. (1) ① $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ ② 1 mol
(2) ① $\text{Fe} + 8\text{OH}^- - 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$
② $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{ClO}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O}$

【解析】(1) ① 活性炭电极和电源正极相连, 则活性炭电极为阳极, Ir-Ru 惰性电极为阴极, O_2 在 Ir-Ru 惰性电极上得电子生成 H_2O_2 , 电极反应式为 $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ 。② 由图可知, pH=5 时, 废氨水主要以 NH_4^+ 的形式存在, 电解过程中, 阴极产生的 H_2O_2 和 NH_4^+ 反应生成 N_2 和 H_2O , 根据关系式 $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim 2\text{NH}_4^+ \sim 6\text{e}^- \sim \text{N}_2$ 可知, 理论上电路中每转移 3 mol e^- , 最多可以处理 1 mol $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) ① 根据反应 $\text{Fe} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{FeO}_4 + 3\text{H}_2 \uparrow$ 可知, Fe 失电子, 发生氧化反应生成 FeO_4^{2-} , 则 Fe 作阳极, 阳极的电极反应式为 $\text{Fe} + 8\text{OH}^- - 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。② 在强碱性条件下, NaClO 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 反应生成 Na_2FeO_4 、 NaCl 和 H_2O , 离子方程式见答案。

微专题四 陌生电极反应式的书写方法

变式训练 1 (1) $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作催化剂
(2) $\text{CO} + \text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2$ b a
(3) ① $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
② $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$

【解析】(1) 由图可知, Al 电极为负极, Al 失电子, 发生氧化反应生成 Al^{3+} , 电极反应式为 $\text{Al} - 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$, 多孔石墨电极为正极, 在 O_2 催化作用下, CO_2 在正极上得到电子, 发生还原反应生成 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 电极反应式为 $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 电池的总反应为 $2\text{Al} + 6\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 。

(2) 通入 CO 的一端为负极, 则电极 a 为负极, CO 在负极上失去电子, 发生氧化反应, 与从电极 b 迁移过来的 O^{2-} 结合生成 CO_2 , 电极反应式为 $\text{CO} + \text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2$; 电极 b 为正极, O_2 在正极上得到电子, 发生还原反应生成 O^{2-} , 原电池工作时, 阴离子向负极移动, 即 O^{2-} 由电极 b 向电极 a 移动。

(3) ① 由图可知, 酸性条件下, CO_2 在左侧的多孔石墨电极上得到电子, 发生还原反应生成 CH_3OH , 故左侧的多孔石墨电极为原电池的正极, 电极反应式为 $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 。② 由图可知, SO_2 在左侧的多孔石墨电极上失去电子, 发生氧化反应生成 H_2SO_4 , 故左侧的多孔石墨电极为负极, 电极反应式为 $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ 。

变式训练 2 (1) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 8\text{H}^+$
(2) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 8\text{OH}^-$ $\text{CH}_4 + 10\text{OH}^- - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$

【解析】(1) 酸性条件下, CH_4 在负极上失电子, 发生氧化反应生成 CO_2 , 则正极上, O_2 得电子和 H^+ 反应生成 H_2O , 正极的电极反应式为 $2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}$; 负极的电极反应式为 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 8\text{H}^+$; 电池总反应式为 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 碱性条件下, 正极上, O_2 得电子生成 OH^- , 则正极的电极反应式为 $2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 8\text{OH}^-$; 负极上, 甲烷失电子生成 CO_3^{2-} , 则负极的电极反应式为 $\text{CH}_4 + 10\text{OH}^- - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$; 电池总反应式为 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

变式训练 3 (1) $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2$
(2) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$ 正
(3) ① 负 $\text{N}_2\text{H}_4 - 4\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
② C_3 ③ 1 不变 ④ 阳离子 ⑤ 22.2

【解析】(1) 用惰性电极电解 KI 溶液, 阳极上 I^- 失电子, 发生氧化反应生成 I_2 , 电极反应式为 $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2$ 。

(2) 由总反应可知, 放电时, 正极上 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 得电子, 发生还原反应生成 Fe, 电极反应式为 $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$; 充电时, Fe 电极为阳极, 与外接电源的正极相连。

(3) 甲装置为 N_2H_4 燃料电池, 通燃料 N_2H_4 的电极为负极, 通 O_2 的电极为正极, 则 C_1 为负极, C_2 为正极; 乙为电解池, C_3 为阳极, Ag 为阴极; 丙为电解池, C_4 为阳极, C_5 为阴极。

① 甲装置为 N_2H_4 燃料电池, 通燃料 N_2H_4 的电极为负极, 工作时在碱性条件下, N_2H_4 失电子发生氧化反应, 生成对环境友好的 N_2 和水, 电极反应式为 $\text{N}_2\text{H}_4 - 4\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, C_1 电极为负极。② 乙

装置为电解池装置, C_3 为阳极, Ag 为阴极; 工作时, NO_3^- 向阳极 C_3 极移动。③ 乙装置中溶液体积为 400 mL, 阳极上水放电生成 O_2 和 H^+ : $2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2 \uparrow$, 阴极上 Ag^+ 得到电子, 被还原为 Ag : $Ag^+ + e^- = Ag$, 当电极质量增加 4.32 g 时, 反应生成 0.04 mol Ag , 转移电子为 0.04 mol, 则生成 0.04 mol H^+ , H^+ 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 约为 1。将乙装置中两电极调换, 阳极反应式为 $Ag - e^- = Ag^+$, 阴极反应式为 $Ag^+ + e^- = Ag$, 两极得失电子相等, 所以一段时间后, $AgNO_3$ 溶液浓度不变。④ 丙装置为电解池装置, C_4 为阳极, C_5 为阴极, 阴极的电极反应式为 $2H_2O + 2e^- = H_2 \uparrow + 2OH^-$, 阴极生成带负电荷的 OH^- , 为平衡电荷, 原料室中的 Na^+ 经过 M 膜移向阴极室, 则 M 膜是阳离子交换膜。⑤ 甲装置为 N_2H_4 燃料电池, C_2 电极为正极, 电极反应式为 $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$, 丙装置为电解池, C_4 电极为阳极, 其电极反应式为 $2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$, 为平衡电荷, 阳极室中的 Ca^{2+} 移向产品室, 由得失电子守恒及电荷守恒, 可以得出如下关系: $O_2 \sim 4e^- \sim 4Cl^- \sim 2Ca^{2+}$, 阳极室溶液减小的质量为逸出的 Cl_2 和移向产品室的 Ca^{2+} 质量之和, 甲装置电极上消耗标准状况下 2.24 L (即 0.1 mol) O_2 , 阳极室溶液相当于减小 0.2 mol $CaCl_2$, 故理论上丙装置阳极室溶液质量减小 22.2 g。

第三节 金属的腐蚀与防护

限时小练 23 金属的腐蚀与防护

1. C 生成“铜青”的过程中不涉及电化学腐蚀, 反应原理为化学腐蚀。故选 C。

知识归纳 金属的腐蚀类型

- (1) 化学腐蚀: 金属或合金跟接触到的物质直接发生氧化还原反应而消耗的过程。
- (2) 电化学腐蚀: 不纯金属或合金与电解质溶液接触发生原电池反应而消耗的过程。

	化学腐蚀	电化学腐蚀
条件	金属与非电解质直接接触 (不与电解质溶液接触)	不纯金属或合金跟电解质溶液接触
现象	无电流产生 (不发生原电池反应)	有电流产生 (发生原电池反应)
本质	发生氧化还原反应, 金属被腐蚀	氧化反应和还原反应分两极进行, 较活泼的金属被腐蚀
相互关系	两种腐蚀往往同时发生, 但电化学腐蚀更普遍	

2. A 锌比铁活泼, 形成原电池时, 锌作负极, 能保护铁不受腐蚀, 锡没有铁活泼, 形成原电池时, 锡作正极, 铁作负极, 能加速铁被腐蚀, 所以镀层破损的白铁皮 (镀锌) 比马口铁 (镀锡) 难被腐蚀, A 错误; 电解精炼粗铜时, 阳极的 Cu 、 Zn 、 Fe 都会失去电子, Au 、 Ag 等成为阳极泥, 质量减小, 阴极只有 Cu^{2+} 得电子, 生成的 Cu 附着在阴极表面, 质量增加, 根据得失电子守恒, 两电极的质量变化不一样, B 正确; 用 $FeCl_3$ 溶液腐蚀铜板制作印刷电路板, 发生反应 $2FeCl_3 + Cu = 2FeCl_2 + CuCl_2$, C 正确; 铝片经过浓硫酸处理后, 表面发生钝化, 生成一层致密的氧化膜, 阻止内部铝被进一步腐蚀, 可保护铝, D 正确。

3. C 潮湿空气中铁钉能发生吸氧腐蚀, 干燥空气中无水, 不能发生吸氧腐蚀, 铁钉不易生锈, A 正确; 断开电源后, 该装置为原电池装置, 钢闸门作负极, 失电子被氧化, 在海水中发生吸氧腐蚀, B 正确; 若将钢闸门与电源的正极相连, 活泼金属作阳极, 钢闸门被腐蚀, 应该将钢铁闸门与电源的负极相连, 可防止钢闸门腐蚀, 防腐蚀原理为外加电源的阴极保护法, C 错误; 若金属 M 比铁活泼, 将 M 与铁相连, 铁作正极, 被保护, 故可防止输水管腐蚀, D 正确。

方法技巧 金属的防护方法

- (1) 制成合金以改变金属的内部结构, 如不锈钢。
- (2) 金属表面覆盖保护层, 如电镀、喷油漆。
- (3) 电化学保护法: 利用原电池原理, 可将比被保护金属更活泼的金属焊在被保护金属表面, 形成原电池时, 更活泼金属被腐蚀。

4. A Fe 的腐蚀快慢顺序: 作电解池阳极 > 原电池负极 > 化学腐蚀 > 作原电池正极。在海水中, 当 Fe 与其活泼性差的 Sn 相连时, Fe 作负极, Fe 被腐蚀的速率比①大; Fe 与其活泼性强的 Zn 相连时, Zn 作负极, 被腐蚀, Fe 被保护, 其腐蚀的速率要比①小; ④为电解装置, Fe 为阳极, 发生氧化反应, Fe 腐蚀的速率最快。故选 A。

5. D 富氧区的 O_2 浓度较高, O_2 易得电子, 发生还原反应, 故富氧区钢管作原电池的正极, 黏土区钢管作负极, A 错误; 原电池外电路中, 电子由负极流向正极, 即电子由黏土区钢管流向砂土区钢管, B 错误; 没有说明气体是否在标准状况下, 无法计算 O_2 的物质的量, C 错误; 砂土区钢管作正极, 其表面发生的电极反应可能为 $O_2 + 4e^- + 2H_2O = 4OH^-$, D 正确。

6. C 图甲中, 根据题中条件可知, 形成原电池, 其中铁钉为负极, 电极反应式为 $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$, 铜丝为正极, 电极反应式为 $O_2 + 4e^- + 2H_2O = 4OH^-$; 图乙中, 根据题中条件可知, 形成原电池, 其中锌皮作负极, 电极反应式为 $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$, 铁钉作正极, 电极反应式为 $O_2 + 4e^- + 2H_2O = 4OH^-$ 。图乙中铁钉为正极, 锌皮

为负极,铁钉被保护,为牺牲阳极的阴极保护法,A正确;该装置形成原电池,阳离子向正极定向移动、阴离子向负极定向移动,混合了饱和食盐水、酚酞和铁氰化钾溶液的琼脂起电解质溶液的作用,所以离子在半凝固态的琼脂内可定向移动,B正确;图乙中铁钉上的电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$,C错误;图甲中铁钉作负极,发生氧化反应,生成的 Fe^{2+} 与铁氰化钾反应生成蓝色沉淀,铜丝作正极,正极上 O_2 放电生成 OH^- ,遇酚酞变红,则铁钉两端蓝色中间红色,图乙中锌皮作负极,生成 Zn^{2+} ,为无色,铁作正极, O_2 放电生成 OH^- ,遇酚酞变红,则图乙中铁钉两端红色中间无色,D正确。

7. D 铁遇到浓硫酸会发生钝化,故不可以将醋酸换为98%的硫酸,A错误;若反应后冷却至室温,测得容器内压强增大,说明容器内气体增多,铁发生了析氢腐蚀,B错误;由表格数据可知,该实验只探究了醋酸浓度、炭粉质量对铁发生电化学腐蚀类型的影响,C错误;由表格数据可知,实验①②的目的是探究醋酸浓度对铁发生电化学腐蚀类型的影响,实验①②中醋酸浓度不同,所以应控制铁粉的质量相同,则 $a=2.0$,而实验①③中其他条件相同,炭粉质量不同,所以实验目的是探究炭粉质量对铁发生电化学腐蚀类型的影响,D正确。

8. D 由图可知,孔隙中含有 HCl ,电解质溶液呈酸性,有可能发生析氢腐蚀,A正确; Fe^{2+} 水解: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$,有 H^+ 生成,电解质溶液酸性增强,B正确;金属连接外接电源负极后,作阴极,被保护,可以防止孔蚀发生,C正确;蚀孔外每吸收标准状况下 2.24 L (即 0.1 mol) O_2 ,可将 0.2 mol Fe 全部氧化为 Fe^{2+} ,但由于蚀孔中的 Ni 、 Cr 等金属也能被氧化,故实际上被氧化的 Fe 的物质的量小于 0.2 mol ,D错误。

9. C 由图可知,该过程中钢铁发生吸氧腐蚀,则钢铁中的C作正极, O_2 在正极上得电子,发生还原反应,电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$,A正确;酸雨中 H^+ 浓度较高,钢铁还易发生析氢腐蚀,故酸雨地区的钢铁更易被腐蚀,B正确;O原子不守恒,得失电子也不守恒,反应的化学方程式应为 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{FeO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$,C错误;硫酸盐能够增强导电性,加速电子传递,有一定的催化作用,会加快金属的腐蚀,D正确。

10. C 在 $\text{pH}<4$ 溶液中,碳钢主要发生析氢腐蚀,负极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$,正极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$,A正确;在 $6<\text{pH}<8$ 溶液中,碳钢主要发生吸氧腐蚀,B正确;在 $\text{pH}>14$ 溶液中, OH^- 浓度较大,反应物中不应该有 H^+ ,碳钢腐蚀的正极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$,C错误;在煮沸除 O_2 后的碱性溶液中,正极上 O_2 得电子生成 OH^- 的速率减小,所以碳钢腐蚀速率会减缓,D正确。

11. D 由图可知,水中溶解了 O_2 ,铜、铁和水构成了原

电池,Fe作负极,Cu作正极,发生吸氧腐蚀,负极的电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$,正极的电极反应式为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, Fe^{2+} 和 OH^- 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不稳定,易被空气中的 O_2 氧化,故还涉及反应: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3$,A正确;Cu作正极,被保护不被腐蚀,B正确;外电路中电子从负极铁流向正极铜,C正确;在中性或弱碱性条件下,正极上 O_2 得电子发生还原反应,电极反应式应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$,D错误。

12. C 开关K置于M处,则该装置为原电池,由于活动性 $\text{Zn}>\text{Fe}$,故Zn为负极,Fe为正极,可减缓铁的腐蚀,这种方法称为牺牲阳极法,A错误;开关K置于N处,则该装置为电解池,若阳极X为石墨棒,Y为NaCl溶液,Fe为阴极,被保护,不会引起Fe的腐蚀,B错误;开关K置于M处,则该装置为原电池,若X为铜棒,Y为 CuSO_4 溶液,由于活动性 $\text{Fe}>\text{Cu}$,Fe作负极,电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$,Cu作正极,电极反应式为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$,此时铜棒质量将增加,在外电路中的电子由铁电极经导线向铜电极移动,C正确;开关K置于N处,则该装置为电解池,Y为 CuSO_4 溶液,阳极X为铜棒,电极反应式为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$,Fe为阴极,电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$,故可用于铁表面镀铜,由于两电极溶解Cu的质量和析出Cu的质量相等,故溶液中 Cu^{2+} 浓度将不变,D错误。

13. C 若X为食盐水,K未闭合,Fe棒上B点同时与空气、水接触,最易发生腐蚀,铁锈最多,A正确;若X为食盐水,K与M连接,形成原电池,石墨作正极,发生吸氧腐蚀,电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, OH^- 浓度增大,pH最大,B正确;若X为稀盐酸,K分别与M、N连接,都形成原电池,K与M连接时,铁作负极,腐蚀加快,K与N连接时,铁作正极,被保护,故Fe腐蚀情况前者更快,C错误;若X为稀盐酸,K与M连接,石墨上 H^+ 得电子产生 H_2 ,电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$,D正确。

14. (1) ① $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$ ② C
(2) ① 外加电流法 ② ad

【解析】(1) ② 为了减缓水库钢闸门被腐蚀的速率,在构成的原电池中,钢闸门应该为正极,则连接在钢闸门上的固体材料R为负极,R的活泼性要比Fe强,且不能与水发生反应,由金属活动性顺序知,Zn符合要求,故选C。

(2) ② 高硅铸铁为惰性辅助阳极,不能作损耗阳极材料,只能起到传递电流作用,可用石墨代替,b错误;通电后,调整外加电压,外电路中的电子被强制从高硅铸铁流向钢管桩,c错误。故选ad。

章末综合四

1. B 电解精炼铜时,粗铜作阳极,纯铜作阴极,粗铜和
外接电源的正极相连,A 正确;Mg 是活泼金属,应该采
用电解熔融 MgCl_2 的方法冶炼,如果电解 MgCl_2 溶液,
阴极上 H^+ 放电而不是 Mg^{2+} 放电,所以得不到金属
Mg,B 错误;镀铜铁制品镀层受损后形成原电池,铁作负
极,被腐蚀,所以铁制品比受损前更容易生锈,C 正确;
将钢铁设备与外接电源的负极相连,作阴极,钢铁设备
被保护,能防止其腐蚀,D 正确。

2. A 图甲中有能够自由移动的水合钠离子和水合氯
离子,说明图甲为电解 NaCl 水溶液,图乙中有能够自由
移动的 Na^+ 和 Cl^- ,说明图乙为电解熔融 NaCl , NaCl 处
于熔融状态,A 正确;常温下, NaCl 固体不导电,B 错误;
 NaCl 在水溶液中和熔融状态下均能电离出自由移动的
离子,C 错误;由图可知,阴离子向电极 a、c 移动,根据电
解池中阴离子向阳极移动可知,电极 a、c 为阳极,连接电
源正极,b、d 连接电源负极,D 错误。

3. D 钢铁发生电化学腐蚀的负极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$,A 错误;铅蓄电池放电时的正极反应式为
 $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,负极反应
式为 $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$,B 错误;粗铜精炼时,
与电源正极相连的是粗铜,作阳极,该极发生的电极反
应除 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ 外,还有比铜更活泼的杂质金属会
先于铜发生失电子的氧化反应,C 错误;用铜作阴极,石墨
作阳极,电解饱和食盐水时,放电能力 $\text{Cl}^- > \text{OH}^-$,则 Cl^-
在阳极放电,电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,D 正确。

4. A 铁钉中含有铁和碳,铁、碳和电解质溶液构成了
原电池,Fe 作负极,碳作正极,左边试管中是中性溶液,
发生吸氧腐蚀,右边试管中是酸性溶液,发生析氢腐蚀,
故装置 I 中的压强变小,装置 II 中的压强变大,因此红
墨水水柱两边的液面变为左高右低,A 错误。

5. D 图甲装置中左池的 Zn 与 CuSO_4 溶液直接反应,
不能构成原电池,A 正确;图乙装置中 Cu 与直流电源的
正极相连,作阳极,Cu 失去电子生成 Cu^{2+} ,石墨作阴极,
在阴极上 H_2O 得到电子生成 H_2 和 OH^- , OH^- 移向阳
极,与 Cu^{2+} 反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,B 正确;图丙装置中下
端的石墨电极与正极相连,作阳极, Cl^- 放电生成的 Cl_2
在溶液中会向上移动,上端的石墨电极作阴极, H_2O 放
电生成 H_2 和 OH^- , Cl_2 在移动过程中与 OH^- 反应生成
 ClO^- ,同时减少了 Cl_2 的逸出,C 正确;Mg 比 Fe 活泼,
钢管中的铁作正极,被保护,故图丁装置中钢管道的保
护方法为牺牲阳极的阴极保护法,D 错误。

6. B K 与 N 连接时,若 X 为硫酸,Fe 作负极,被氧化,
石墨作正极, H^+ 得电子生成 H_2 , H^+ 浓度降低,因此一
段时间后溶液的 pH 增大,A 正确;K 与 N 连接时,若 X

为 NaCl ,发生铁的吸氧腐蚀,石墨电极作正极,正极上
 O_2 得电子,被还原,因此石墨电极上的电极反应式为
 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$,B 错误;K 与 M 连接时,若
X 为硫酸,石墨与电源正极相连,作阳极, H_2O 失去电子
生成 O_2 和 H^+ ,Fe 作阴极, H^+ 得到电子生成 H_2 ,整个
过程是电解水,溶液体积减小,硫酸浓度变大,一段时
间后溶液的 pH 减小,C 正确;K 与 M 连接时,若 X 为
 NaCl ,石墨作阳极, Cl^- 失电子生成 Cl_2 ,因此石墨电极上
的电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,D 正确。

7. B 电解 Na_2SO_4 溶液相当于电解水,阳极的电极反
应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$, SO_4^{2-} 通过阴离子
交换膜向阳极移动,形成 H_2SO_4 溶液,从 M 口导出,气
体 X 为 O_2 ;阴极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$, Na^+ 通过阳离子交换膜向阴极移动,形
成 NaOH 溶液,从 N 口导出,气体 Y 为 H_2 。由分析可
知,从 M 口导出的是 H_2SO_4 溶液,A 正确;电解过程中,
阴极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$,溶
液中 OH^- 浓度增大,所以阴极区 pH 升高,B 错误;由分
析可知,b 是阳离子交换膜,允许 Na^+ 通过,C 正确;由分
析可知, SO_4^{2-} 通过阴离子交换膜向阳极移动, Na^+ 通
过阳离子交换膜向阴极移动,则中间区域的 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 减
小, Na_2SO_4 溶液应从 F 口加入,D 正确。

8. B 等物质的量的 BaCl_2 、 K_2SO_4 和 AgNO_3 溶于水形
成混合溶液,发生反应 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ 、 $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$,混合后溶液中的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
式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,阴极的电极反应式为
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,此时,阴、阳两极产生的
气体的物质的量相等,根据转移电子数守恒和阴、阳两
极产生的气体的物质的量之比为 3 : 2 可知,阳极的 Cl^-
完全消耗后, OH^- 继续放电,发生反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。由分析可知,阳极上生成 Cl_2 和
 O_2 ,阴极上生成 H_2 ,则两极共生成 3 种气体,A 错误;混
合后溶液中的溶质为等物质的量的 KCl 、 KNO_3 ,电解过
程分为两个阶段,即电解 KCl 溶液生成 KOH 溶液和电
解 KOH 溶液(相当于电解水),故 OH^- 浓度不断增大,
溶液的 pH 持续增大,B 正确;混合后 Ag^+ 全部转化为
 AgCl 沉淀,阴极上无 Ag^+ 放电,且阴极的电极反应式为
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,电极质量不增加,C 错误;
由 B 项分析可知,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。

9. D 根据电池总反应式可知,放电时, Li_xC_y 失电子,
发生氧化反应,则 a 极为正极,电极反应式为
 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{e}^- + x\text{Li}^+ = \text{LiCoO}_2$,b 极为负极,电极
反应式为 $\text{Li}_x\text{C}_y - x\text{e}^- = x\text{Li}^+ + \text{C}_y$;充电时,a 极为阳
极,电极反应式为 $\text{LiCoO}_2 - x\text{e}^- = \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+$,

b 极为阴极,电极反应式为 $x\text{Li}^+ + \text{C}_y + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_y$ 。放电时,原电池中阳离子向正极移动,即 Li^+ 从石墨中脱离,移向 a 极,A 错误;放电时, LiCoO_2 极为正极,电极反应式为 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{e}^- + x\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2$,B 错误;充电时,a 极为阳极,接外电源的正极,C 错误;充电时,石墨电极为阴极,电极反应式为 $x\text{Li}^+ + \text{C}_y + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_y$,则石墨电极增加的质量就是反应生成的 Li 的质量,根据关系式 $x\text{Li}^+ \sim x\text{e}^- \sim x\text{Li}$ 可知,若电路中转移 2mol e^- ,反应生成的 Li 的物质的量为 2mol ,即石墨电极增重 14g ,D 正确。

10. B 该装置为电解池,N 电极上 CO_2 转化为 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,发生得电子的还原反应,则 N 作阴极,M 作阳极,阳极上 H_2O 放电生成 O_2 和 H^+ ,电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,N 极上发生还原反应,电极反应式为 $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。M 极作阳极,与电源的正极相连,发生氧化反应,A 错误;N 极作阴极,则 CO_2 生成乙烯的电极反应式为 $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$,B 正确;N 极消耗的 H^+ 与左侧移入的 H^+ 数目相等,但生成水,电解质溶液的浓度变小,故 N 极附近溶液的酸性减弱,C 错误;阳极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,每转移 4mol 电子,阳极生成 1mol O_2 ,则生成标准状况下 22.4L O_2 ,D 错误。

11. B 燃料电池中,通入空气(O_2)的一极为正极,则 b 极为正极,a 极为负极。燃料电池是将化学能转化为电能的装置,A 错误;由分析可知,a 极为负极,b 极为正极,故电池工作时,电流方向为 b 极 \rightarrow a 极,B 正确;a 极为负极,乙二胺在 a 极上失去电子,发生氧化反应,电极反应式为 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - 16\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 \uparrow + 2\text{CO}_2 \uparrow + 16\text{H}^+$,C 错误;b 极为正极,在酸性条件下,b 极的电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,D 错误。

12. B 由图可知,Y 电极上吸附阳离子($\text{R})_4\text{N}^+$,则电极 Y 为阴极,连接电源负极,故电极 X 为阳极,连接电源正极,发生氧化反应,A 正确;电极 Y 为阴极,丙烯腈在电极 Y 上得电子生成己二腈,i 的电极反应式为 $2\text{CH}_2=\text{CHCN} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN} + 2\text{OH}^-$,B 错误;电解丙烯腈($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)时,阴极发生反应: $2\text{CH}_2=\text{CHCN} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCN} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$,阳极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$,故生成 1.0mol 己二腈和丙腈的混合物时,共转移 2mol e^- ,有 2mol H^+ 由阳极移向阴极,且阳极区还有 0.5mol O_2 生成,则阳极区的质量变化 $= 0.5\text{mol} \times 32\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} + 2\text{mol} \times 1\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 18\text{g}$,C 正确;由图可知,季铵盐可以增强电解液的电导率,增加

丙烯腈的溶解度,促进反应 i 发生,抑制反应 ii 和 iii,提高产品产率,D 正确。

13. (1) $\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}^{2-} - 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) ① $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ ② 减小 ③ 2.9

(3) ① $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + 6\text{H}^+$

② 左侧 Fe 电极作阳极,失去电子,发生氧化反应生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 将 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化为 Cr^{3+} ,右侧 Fe 电极表面发生反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, Cr^{3+} 与 OH^- 反应生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀

【解析】(1) 由图可知,B 极为负极, CH_3OH 在 B 极上失电子,与从正极迁移过来的 O^{2-} 反应生成 CO_2 ,电极反应式为 $\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 - 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) ① 由甲池的总反应式 $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 + 4\text{KOH} \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ 可知,通入 O_2 的电极上, O_2 得到电子,发生还原反应,作正极,其电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 。② 由①中分析可知,甲池中通入 O_2 的电极作为正极,正极与电解池的阳极相连,则乙池中石墨电极为阳极,Ag 电极为阴极,总反应方程式为

$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,电解过程中,水不断减少, H^+ 数目不断增多,所以 pH 减小。③ 丙池的

总反应式为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow + \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$,阴极的电极反应式为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + \text{Mg}(\text{OH})_2$,当乙池中生成标准状况下 560mL O_2 时,转移电子的物质的量 $= \frac{560 \times 10^{-3}\text{L}}{22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 4 = 0.1\text{mol}$,所以理论上最多产生

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体的质量 $= \frac{1}{2} \times 0.1\text{mol} \times 58\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.9\text{g}$ 。

(3) ① 原电池中 H^+ 向正极移动,则 M 电极为负极,电极反应式为 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + 6\text{H}^+$ 。

② 由①中分析可知,M 极为负极,所以右侧 Fe 电极为阴极,左侧 Fe 电极为阳极,左侧 Fe 电极上发生反应 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$,在酸性条件下, Fe^{2+} 将 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+} : $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$,右侧 Fe 电极表面发生反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, Cr^{3+} 与 OH^- 反应生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。

14. (1) 锌块 正极 外加电流 (2) ①②

(3) $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

(4) ① 氧化 O_2 ② Na^+ 从右向左

【解析】(1) 利用图甲电化学装置可以减缓海水中钢铁设施的腐蚀。若开关 K 置于 M 处,则该装置为原电池,电极 X 作负极,电极 X 的活动性要比 Fe 的强,可选用的物质是活动性比铁强的锌块。若开关 K 置于 N 处,则该装置为电解池,钢铁应该连接电源的负极,作阴极,b 极为电源的负极,a 极为电源的正极,该金属防护方法被

称为外加电流的阴极保护法。

(2) 对于反应 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$, 增加固体 C 的量, 各气体物质的浓度不变, 反应速率不变, ①符合题意; 保持容器容积不变, 充入 N_2 使体系压强增大, 由于反应体系中各物质的浓度都不变, 因此反应速率不变, ②符合题意; 将容器的容积缩小一半, 体系的压强增大, 反应物的浓度增大, 反应速率增大, ③不符合题意; 保持压强不变, 充入 N_2 使容器容积变大, 反应物的浓度减小, 反应速率减小, ④不符合题意。

(3) 根据该微生物燃料电池中 H^+ 的移动方向可知, b 极为正极, 正极上 O_2 得电子, 被还原, 与溶液中的 H^+ 结合生成 H_2O , 故正极的电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(4) ①用石墨电极电解 Na_2CrO_4 溶液制备 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 由图可知, 电极 b 上 Na_2CrO_4 转化为 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 反应的离子方程式为 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, 说明电极 b 上生成了 H^+ , 发生氧化反应, 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, 则电极 b 为阳极, 生成了氧化产物, 其化学式为 O_2 。②电解过程中, 电极 a 为阴极, 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 为维持溶液呈电中性, 溶液中的 Na^+ 会通过离子交换膜从右向左移动, 故能透过离子交换膜的离子是 Na^+ , 移动的方向是从右向左。

真题小练

1. D 钢铁外壳镶嵌了锌块, 利用电化学原理延缓外壳的腐蚀, 由于金属活动性 $\text{Zn} > \text{Fe}$, 则锌块为负极, 钢铁外壳为正极, A 错误; Zn 失去电子, 发生氧化反应 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, 镶嵌的锌块会被逐渐消耗, 需根据腐蚀情况进行更换, 不能永久使用, B 错误; 该方法为牺牲阳极的阴极保护法, C 错误; Zn 作负极, 电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, D 正确。

2. C 由碱性锌锰电池的总反应式可知, Zn 作负极, 电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$, MnO_2 作正极, 电极反应式为 $\text{MnO}_2 + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnOOH} + \text{OH}^-$ 。电池工作时, MnO_2 作正极, 得到电子, 发生还原反应, A 错误; 电池工作时, 阴离子移向负极, OH^- 通过隔膜向负极移动, B 错误; 环境温度过低, 化学反应速率

下降, 不利于电池放电, C 正确; MnO_2 转化为 MnOOH , 每生成 1 mol MnOOH , 得到 1 mol 电子, 转移的电子数约为 6.02×10^{23} , D 错误。

3. C MnOOH 和 ZnMn_2O_4 中 Mn 元素的化合价为 +3 价, 则 MnO_2 发生了还原反应, MnO_2 电极作正极, Zn 电极作负极。充电时, 阳离子 Zn^{2+} 应移向阴极 (Zn 电极), A 错误; 放电时, 会发生反应 $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnMn}_2\text{O}_4$, B 错误; 放电时, 正极上会生成 MnOOH , 则正极反应有 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnOOH} + \text{OH}^-$, C 正确; 放电时, Zn 电极的电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, Zn 电极的质量减小 0.65 g (即 0.01 mol), 转移电子为 0.02 mol, MnO_2 得电子转化的产物有 MnOOH 和 ZnMn_2O_4 两种形式, 不会生成 0.020 mol MnOOH , D 错误。

4. C 放电时, CO_2 的还原产物为 MgC_2O_4 , 则多孔纳米管电极作正极, 电极反应式为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MgC}_2\text{O}_4$, Mg 电极作负极, 电极反应式为 $\text{Mg} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$, 电池总反应为 $2\text{CO}_2 + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{MgC}_2\text{O}_4$, A 正确; 多孔碳纳米管电极作正极, 充电时, 该电极应连接外接电源的正极, B 正确; 充电时, Mg 电极作阴极, 多孔碳纳米管电极作阳极, 电子流向 Mg 电极, Mg^{2+} 向阴极迁移, C 错误; 放电时每转移 1 mol 电子, 理论上可转化 1 mol CO_2 , D 正确。

5. B 电极 b 上 Br^- 转化成 BrO_3^- , 则电极 b 作阳极, 电极反应式为 $\text{Br}^- - 6\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$; 电极 a 作阴极, 电极反应式为 $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{H}_2 \uparrow$, 电解总反应为 $\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2 \uparrow$; 催化循环阶段, BrO_3^- 被还原为 Br^- 循环使用, 同时生成 O_2 , 该装置可实现高效制 H_2 和 O_2 , 即 X 为 H_2 , Z 为 O_2 。电极 a 作阴极, 连接电源负极, A 正确; 电解过程中消耗 H_2O 和 Br^- , 而催化阶段 BrO_3^- 被还原为 Br^- 循环使用, 故加入 Y 的目的是补充 H_2O , 维持 NaBr 溶液为一定浓度, B 错误; 电解总反应式为 $\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2 \uparrow$, C 正确; 催化阶段, 生成 1 mol Br^- 得到 6 mol 电子, 生成 1 mol O_2 失去 4 mol 电子, 根据得失电子守恒, 反应产物的物质的量之比 $n(\text{O}_2) : n(\text{Br}^-) = 6 : 4 = 3 : 2$, D 正确。