

CONTENTS

目录

第一章 化学反应的热效应

一、课标导向	001
二、精讲精练	002
第一节 反应热	002
第1课时 反应热 焓变	002
第2课时 热化学方程式 燃烧热	007
第二节 反应热的计算	010
三、知能拓展	014

第二章 化学反应速率与化学平衡

一、课标导向	019
二、精讲精练	020
第一节 化学反应速率	020
第1课时 化学反应速率	020
第2课时 影响化学反应速率的因素	024
第3课时 活化能	027
第二节 化学平衡	030
第1课时 化学平衡状态 化学平衡常数	030
第2课时 浓度、压强对化学平衡的影响	035
第3课时 温度、催化剂对化学平衡的影响	039
第三节 化学反应的方向	043
第四节 化学反应的调控	046
三、知能拓展	050

第三章 水溶液中的离子反应与平衡

一、课标导向	055
二、精讲精练	056
第一节 电离平衡	056
第1课时 强电解质和弱电解质	056
第2课时 电离平衡常数	060

目录

CONTENTS

第二节 水的电离和溶液的 pH	064
第 1 课时 水的电离 溶液的酸碱性 with pH	064
第 2 课时 溶液的 pH 计算	068
第 3 课时 酸碱中和滴定	072
第三节 盐类的水解	077
第 1 课时 盐类的水解	077
第 2 课时 影响盐类水解的主要因素 盐类水解的应用	081
第四节 沉淀溶解平衡	086
第 1 课时 难溶电解质的沉淀溶解平衡	086
第 2 课时 沉淀溶解平衡的应用	089
三、知能拓展	094
第四章 化学反应与电能	
一、课标导向	101
二、精讲精练	102
第一节 原电池	102
第 1 课时 原电池的工作原理	102
第 2 课时 化学电源	107
第二节 电解池	111
第 1 课时 电解原理	111
第 2 课时 电解原理的应用	115
第三节 金属的腐蚀与防护	119
三、知能拓展	123

第一章

化学反应的热效应

一、课标导向

课标要求

1. 体系与能量

- (1) 认识化学能可以与热能、电能等其他形式能量之间相互转化,能量的转化遵守能量守恒定律。
(2) 知道内能是体系内物质的各种能量的总和,受温度、压强、物质的聚集状态的影响。

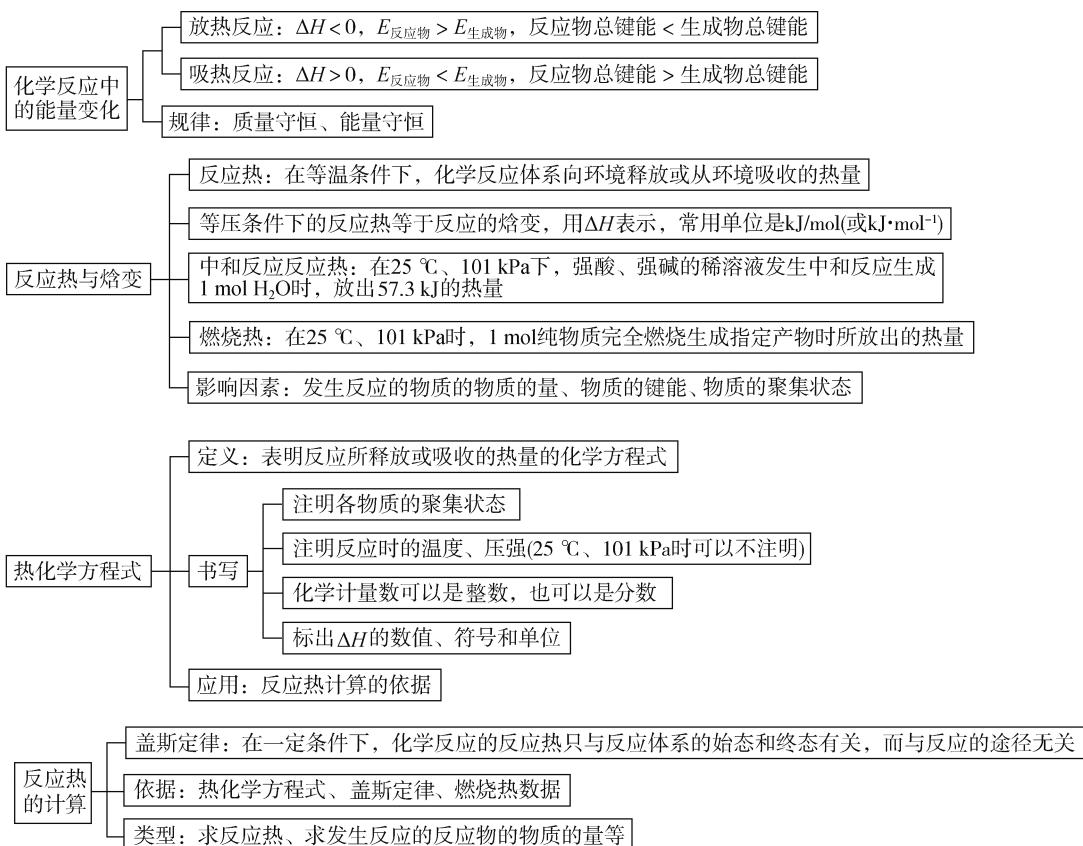
2. 化学反应与热能

- (1) 认识化学能与热能的相互转化。
(2) 恒温恒压条件下化学反应的反应热可以用焓变表示。
(3) 了解盖斯定律及其简单应用。

3. 热化学方程式

- (1) 了解热化学方程式和燃烧热的含义,能正确书写热化学方程式。
(2) 能用热化学方程式表示反应中的能量变化。

知识网络



二、精讲精练

第一节 反应热

第1课时 反应热 焓变

自主预习

知新导学

1. 反应热

在等温条件下,化学反应体系向环境释放或从环境吸收的热量,称为化学反应的 热效应,简称 反应热。反应热大多可通过 量热计 直接测定。

2. 中和反应反应热

大量实验测得,在 25 ℃和 101 kPa 下,强酸的稀溶液和强碱的稀溶液发生中和反应生成 1 mol H₂O 时,放出 57.3 kJ 的热量。

3. 焓变

焓(*H*)是一个与物质 内能 有关的物理量。研究表明,在等压条件下进行的化学反应,其 反应热 等于反应的焓变。焓变用符号 ΔH 表示,常用单位为 kJ/mol (或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

4. 放热反应、吸热反应

ΔH 为负值,即 $\Delta H < 0$,反应物的焓大于生成物的焓,则该反应为 放热反应; ΔH 为正值,即 $\Delta H > 0$,生成物的焓大于反应物的焓,则该反应为 吸热反应。

小试牛刀

1. 下列说法不正确的是

(C)

- A. 化学反应放热还是吸热,与反应条件无关
- B. 燃烧一定是放热反应
- C. NaCl 与 AgNO₃ 溶液的反应不伴随能量的变化
- D. 化学反应放热还是吸热,取决于反应物与反应产物的焓的大小

【解析】A. 化学反应放热还是吸热,由反应物总能量和生成物总能量的相对大小决定,与反应条件无关,A 正确;B. 燃烧是发光、发热的剧烈的氧化还原反应,故燃烧一定是放热反应,B 正确;C. 任何一个化学反应过程中都伴随能量的变化,C 错误;D. 化学反应放热还是吸热,由反应物总能量和生成物总能量的相对大小决定,即取决于反应物与反应产物的焓的大小,D 正确。

2. 下列诗句中包含吸热反应过程的是

(C)

- A. 野火烧不尽,春风吹又生
- B. 春蚕到死丝方尽,蜡炬成灰泪始干

C. 千锤万凿出深山,烈火焚烧若等闲

D. 爆竹声中一岁除,春风送暖入屠苏

【解析】A. 草木燃烧是放热反应,A 错误;B. 蜡烛燃烧是放热反应,B 错误;C. 石灰石在高温下分解是吸热反应,C 正确;D. 黑火药爆炸是放热反应,D 错误。

3. 化学反应中的能量变化通常表现为热量的变化,例如 Ba(OH)₂ · 8H₂O 与 NH₄Cl 的反应要吸收热量,在化学上叫做吸热反应。其原因是 (B)

- A. 反应物所具有的总能量高于生成物所具有的总能量
- B. 反应物所具有的总能量低于生成物所具有的总能量
- C. 在化学反应中需要加热的反应就是吸热反应
- D. 在化学反应中需要降温的反应就是放热反应

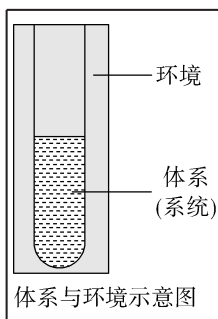
【解析】如果反应物的总能量高于生成物的总能量,则该反应是放热反应,反之是吸热反应,选 B。

互动课堂

合作探究

探究 1 反应热及其测定

1. 体系与环境(以研究盐酸与 NaOH 溶液之间的反应为例)

	<p>将试管中的盐酸、NaOH 溶液及发生的反应等看作一个反应体系,简称体系(又称系统)</p> <p>将与体系相互影响的其他部分看作环境,如盛溶液的试管和溶液之外的空气等</p>
--	--

2. 体系与环境的热量交换——反应热

(1) 热量:因温度不同而在体系与环境之间交换或传递的能量。

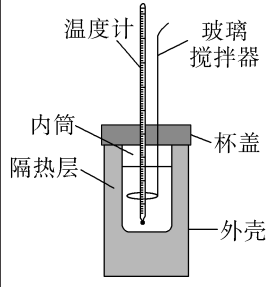
(2) 在等温条件下,化学反应体系向环境释放或从环境吸收的热量,称为化学反应的热效应,简称反应热。

3. 中和反应反应热的测定(以盐酸与 NaOH 溶液反应为例)

(1) 测定原理

通过简易量热计测得体系在反应前后的温度变化,再利用有关物质的比热容等来计算反应热。

(2) 实验装置、步骤

实验装置	实验步骤
	①测量反应前体系的温度 ②测量反应后体系的温度(记录反应后体系的最高温度) ③重复步骤①②两次 ④数据处理:取三次测量所得温度差的平均值进行计算,生成 1 mol H_2O 时放出的热量为 $\frac{(m_1+m_2) \cdot c \cdot (t_2-t_1)}{n(\text{H}_2\text{O})}$

(3) 实验结论

大量实验测得,在 25 °C 和 101 kPa 下,强酸的稀溶液与强碱的稀溶液发生中和反应生成 1 mol H_2O 时,放出 57.3 kJ 的热量。

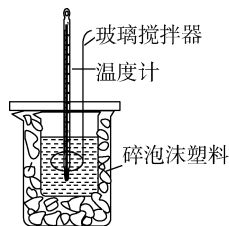
(4) 提高测定中和反应反应热准确度的措施

①为了保证盐酸完全被中和,常采用 NaOH 溶液稍过量的方法;

②量热计中的隔热层可减少实验过程中热量的损失;

③取三次测量所得温度差的平均值进行计算。

【例 1】测定中和反应的反应热的装置如图所示,下列有关该实验的说法中,不正确的是 ()



A. 测定中和反应的反应热时,不能选用 NaOH 溶液和浓硫酸

B. 相同条件下,NaOH 溶液与盐酸、硝酸反应的反应热不相同

C. 实验需要记录反应前初始温度及反应后溶液达到的最高温度

D. 玻璃搅拌器上下搅拌有助于充分反应,碎泡沫塑料起保温作用

【答案】B

【解析】A. 浓硫酸在稀释过程中要释放能量,因此测定中和反应的反应热时,不能选用 NaOH 溶液和浓硫酸, A 正确; B. 盐酸、硝酸都是稀的强酸,相同条件下,NaOH 溶液与盐酸、硝酸反应的反应热相同, B 错误; C. 实验需要记录反应前酸溶液和碱溶液的初始温度及混合反应后溶液达到的最高温度, C 正确; D. 碎泡沫塑料起保温作用,防止热量散失,玻璃搅拌器上下搅拌有助于充分反应, D 正确。

【点睛】有关中和反应反应热的判断,一看是否以生成 1 mol H_2O 为标准,二看酸、碱的强弱和浓度,应充分考虑弱酸、弱碱电离吸热,浓的酸、碱稀释放热等因素。

【变式训练 1】在进行中和反应反应热的测定中,下列操作错误的是 ()

A. 反应前酸、碱溶液的温度要相同

B. 玻璃搅拌器搅拌能加快反应速率,减小实验误差

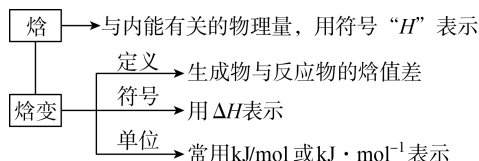
C. 为了使反应均匀进行,可以向酸(碱)中分次加入碱(酸)

D. 为了使反应更完全,可以使酸或碱适当过量

【解析】A. 反应前酸、碱溶液的温度相同时,误差较小, A 正确; B. 玻璃搅拌器搅拌有助于反应充分,能加快反应速率,减小实验误差, B 正确; C. 分次加入碱(酸)混合时,容易造成热量损失,使测定结果不准确, C 错误; D. 为了使反应进行得更完全,可以使酸或碱适当过量, D 正确。

探究 2 焓变、反应热

1. 焓与焓变



2. 反应热和焓变的关系

反应热是一定条件下化学反应释放或吸收的热量。恒压条件下进行的化学反应的焓变等于反应热,因此常用 ΔH 表示反应热。

3. 焓变的计算公式

(1) 根据物质具有的能量来计算

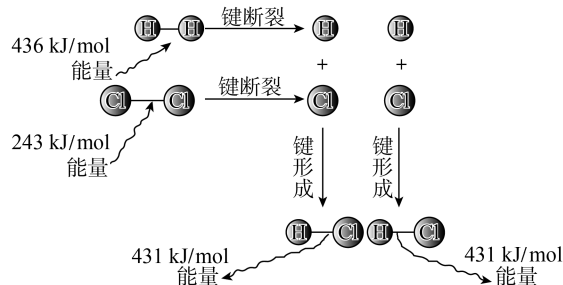
$$\Delta H = E_{\text{总}}(\text{生成物}) - E_{\text{总}}(\text{反应物})$$

(2) 根据化学键的断裂与形成计算

$$\Delta H = \text{反应物的键能总和} - \text{生成物的键能总和}$$

4. 从微观角度认识反应热的实质

(1) 以 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$ (25 °C、101 kPa 下) 的能量变化为例。

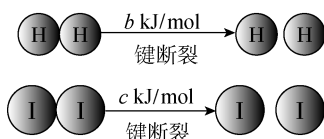


化学键	反应中的能量变化	
	断裂或形成 1 mol 化学键的能量变化	断裂或形成化学键的总能量变化
H—H	吸收 436 kJ	共吸收 679 kJ
Cl—Cl	吸收 243 kJ	
H—Cl	放出 431 kJ	共放出 862 kJ
结论	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta H = -183 \text{ kJ/mol}$	

注意:分析结果与实验测得的该反应的反应热($\Delta H = -184.6 \text{ kJ/mol}$)很接近,一般用实验数据表示反应热。

(2)微观解释:化学键断裂和形成时的能量变化是化学反应中能量变化的主要原因。

【例2】 H_2 和 I_2 在一定条件下能发生反应: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ $\Delta H = -a \text{ kJ/mol}$ 。已知 a 、 b 、 c 均大于零,下列说法不正确的是 ()



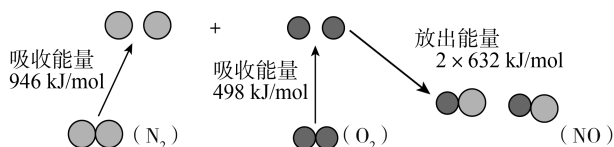
- A. 反应物的总能量高于生成物的总能量
B. 断开 1 mol H—H 键和 1 mol I—I 键所需能量大于断开 2 mol H—I 键所需能量
C. 断开 2 mol H—I 键所需能量约为 $(c+b+a) \text{ kJ}$
D. 向密闭容器中加入 2 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 2 mol $\text{I}_2(\text{g})$, 充分反应后放出的热量小于 $2a \text{ kJ}$

【答案】B

【解析】A. 根据题意可知 $\Delta H < 0$, 该反应为放热反应, 则反应物的总能量高于生成物的总能量, A 不选; B. 断裂化学键吸收能量, 形成化学键放出能量, 反应是放热反应, 所以形成化学键放出的能量大于断裂化学键吸收的能量, 则断开 1 mol H—H 键和 1 mol I—I 键所需能量小于断开 2 mol H—I 键所需能量, 选 B; C. 设形成 1 mol H—I 键放出 $d \text{ kJ}$ 能量, $\Delta H = \text{反应物断裂化学键吸收的能量} - \text{生成物形成化学键放出的能量} = b \text{ kJ/mol} + c \text{ kJ/mol} - 2d \text{ kJ/mol} = -a \text{ kJ/mol}$, 得到断开 2 mol H—I 键所需能量约为 $2d = (a+b+c) \text{ kJ}$, C 不选; D. 反应是可逆反应, 不能进行彻底, 依据焓变意义分析, 向密闭容器中加入 2 mol H_2 和 2 mol I_2 , 充分反应后放出的热量小于 $2a \text{ kJ}$, D 不选。

【点睛】旧键的断裂吸收热量, 新键的形成放出热量, 故 $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$ 。 $\Delta H < 0$, 为放热反应; $\Delta H > 0$, 为吸热反应。

【变式训练2】化学反应中的能量变化是由化学反应中旧化学键断裂时吸收的能量与新化学键形成时放出的能量不同引起的。如图为 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{NO}(\text{g})$ 过程中的能量变化:



下列说法中正确的是 (A)

- A. 2 mol O 原子结合生成 O_2 时放出的能量为 498 kJ
B. 28 g $\text{N}_2(\text{g})$ 和 32 g $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 $\text{NO}(\text{g})$, 放出的能量为 180 kJ
C. 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 具有的总能量大于 2 mol

$\text{NO}(\text{g})$ 具有的总能量

D. 通常情况下, $\text{NO}(\text{g})$ 比 $\text{N}_2(\text{g})$ 稳定

【解析】A. 原子结合形成分子的过程是化学键的形成过程, 是放热过程, 2 mol O 原子结合生成 O_2 时需要放出 498 kJ 能量, A 正确; B. 焓变 = 反应物断裂化学键吸收的能量 - 生成物形成化学键放出的能量, $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$, 反应的 $\Delta H = 946 \text{ kJ/mol} + 498 \text{ kJ/mol} - 2 \times 632 \text{ kJ/mol} = +180 \text{ kJ/mol}$, 反应吸热, B 错误; C. 该反应为吸热反应, 则 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 具有的总能量小于 2 mol $\text{NO}(\text{g})$ 具有的总能量, C 错误; D. N_2 分子中氮氮键的键能大于 NO 中氮氧键的键能, 故 N_2 更稳定, D 错误。

探究3 常见的放热反应和吸热反应

类型	放热反应	吸热反应
图示		
实例	①大多数化合反应 特例: $\text{C} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{CO}$ (吸热反应) ②中和反应 ③金属与水或酸的反应 ④燃烧反应 ⑤铝热反应 ⑥物质的缓慢氧化	①大多数分解反应 ② $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体与 NH_4Cl 晶体的反应 ③以 C、CO 为还原剂的氧化还原反应(除燃烧反应外)

注意:①吸热反应和放热反应均指化学反应。浓硫酸稀释、氢氧化钠固体溶于水的过程也放出热量, 但不是放热反应; 硝酸铵晶体溶于水、物质电离的过程也会吸收热量, 但不是吸热反应。②一个化学反应是吸热反应还是放热反应, 与反应条件(如点燃、加热、高温、光照等)没有直接关系。③化学反应中的能量变化通常以热量形式表现出来。但化学能也可转化为其他形式的能量, 如化学能转化为光能、电能、内能等。能量无论如何转化, 均遵守能量守恒定律。

【例3】关于下列物质的变化过程说法正确的是 ()

- ① H_2 在 Cl_2 中燃烧 ②碳酸钙分解 ③铝热反应 ④酸碱中和反应 ⑤缓慢氧化 ⑥ H_2O 分解 ⑦NaOH 固体溶于水 ⑧铁和稀 H_2SO_4 反应 ⑨ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 反应 ⑩工业合成氨

A. 属于放热反应的有①③④⑤⑦⑧⑩

B. 反应⑨在搅拌的过程中有刺激性气味的气体产生可以证明该反应是吸热反应

C. 擦拭过机器的废旧棉纱在不通风的角落里自燃的现象可以证明缓慢氧化是放热反应

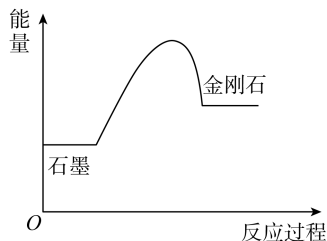
D. 目前科学研究的前沿是寻找合适的催化剂,降低反应⑥的焓变,从而使水的分解更容易

【答案】C

【解析】A. ① H_2 在 Cl_2 中燃烧是放热反应,②碳酸钙分解是吸热反应,③铝热反应是放热反应,④酸碱中和反应是放热反应,⑤缓慢氧化是放热反应,⑥ H_2O 分解是吸热反应,⑦ NaOH 固体溶于水不是化学变化,⑧铁和稀 H_2SO_4 反应是放热反应,⑨ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 反应是吸热反应,⑩工业合成氨是放热反应,因此属于放热反应的有①③④⑤⑧⑩,A错误;B. ⑨ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 反应是碱和铵盐的反应,在搅拌的过程中有刺激性气味的气体产生只能证明发生了反应,但不能证明该反应是吸热反应,若要证明则还需要借助于温度计或其他与热量变化有关的现象,B错误;C. 物质在缓慢氧化过程中会放出热量,棉纱厂要将堆积的棉纱经常翻动,目的是防止棉纱缓慢氧化引发自燃,C正确;D. 催化剂可降低反应的活化能,但不改变反应的始态和终态,因此加入合适的催化剂,反应的焓变不变,D错误。

点睛 吸热反应、放热反应判断的“两大误区”:误区一,放热反应、吸热反应与反应条件有关;误区二,只要吸热就是吸热反应,只要放热就是放热反应。实际上吸热反应和放热反应都是指化学反应中的能量变化。

【变式训练 3】已知 $\text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{金刚石})$,在该反应进程中其能量变化如图所示,下列有关该反应的描述正确的是 (D)



- A. 该反应为放热反应
- B. 金刚石比石墨稳定
- C. 该反应为氧化还原反应
- D. 石墨比金刚石稳定

【解析】根据图像可知,石墨的能量低于金刚石的能量,所以该反应是吸热反应。由于能量越低,物质越稳定,所以石墨比金刚石稳定。反应前后碳元素化合价未发生改变,不属于氧化还原反应。

随堂小练

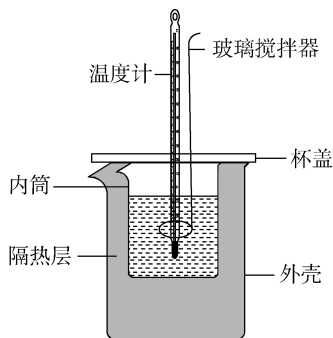
- 下列说法正确的是 (A)
 - A. 物质发生化学变化都伴随着能量变化
 - B. 任何反应中的能量变化都表现为热量变化
 - C. 物质变化时若伴有能量变化,则一定是化学变化
 - D. 没有物质的化学变化,也就没有能量的变化

【解析】A. 化学变化的特征:一是有其他物质生成,二是伴随着能量变化,A正确;B. 反应中的能量变化形式有多种,主要表现为热量变化,也可以表现为其他形式的变化,如原电池中化学能转化为电能,B错误;C. 物理变化过程中也有能量变化,如某些物质溶解放热,C错误;D. 物质的变化是能量变化的基础,有能量的变化一定有物质的变化,但物质的变化形式除了化学变化外,还有物理变化,D错误。

- 下列说法不正确的是 (C)
 - A. 分解反应大多数是吸热反应
 - B. 氢氧化钾与硝酸的反应是放热反应
 - C. 燃料有足够的空气就能充分燃烧
 - D. 放热反应的过程,都可以看成是“储存”在物质内部的能量转化为热能、光能或电能等被释放出来的过程

【解析】分解反应大多需提供热量破坏化学键,因而大多数是吸热反应,A项正确;酸碱中和反应是典型的放热反应,B项正确;物质要燃烧,首先要达到着火点,即达到燃烧所需要的温度,其次要有足够的空气或其他反应物,C项错误;因化学反应的过程是“储存”在物质内部的能量(化学能)转化为热能、电能或光能等释放出来的过程,或者是热能、电能或光能转化为物质内部的能量(化学能)被储存起来的过程,故D项正确。

- 某小组通过“简易量热计”,利用 $50\text{ mL } 0.50\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和 $50\text{ mL } 0.55\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液反应,测定中和反应反应热。

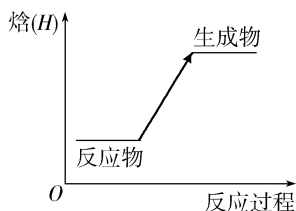


- 下列说法正确的是 (D)
- A. NaOH 溶液过量越多,测定的反应热越精确
 - B. 搅拌方法是按顺时针旋转玻璃搅拌器
 - C. 杯盖可以用铜铝合金材料制作
 - D. 如果用 NaOH 固体替代 NaOH 溶液,测得的中和反应反应热偏小

【解析】A. NaOH 溶液过量太多,会影响反应后溶液的温度,测定的反应热不精确,A错误;B. 在中和反应反应热测定实验中,玻璃搅拌器搅拌溶液的方法是上下移动,使溶液混合均匀,B错误;C. 铜铝合金属于热的良导体,为防止热量损失,杯盖不能用铜铝合金材料制作,C错误;D. NaOH 固体溶于水放热,如果用 NaOH 固体替代 NaOH 溶液,放出的热量增加,由于焓变是负值,则测得的中和反应反应热偏小,D正确。

4. 下列反应中焓变与下图一致的是

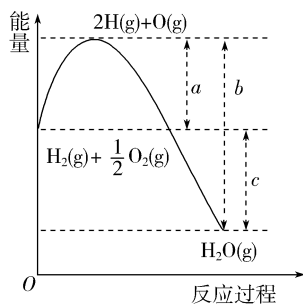
(D)



- A. CO 和 O_2 反应
- B. Na 和 H_2O 反应
- C. NaOH 溶液和 HNO_3 溶液反应
- D. 碳和水蒸气反应制备水煤气

【解析】反应物的总焓小于生成物的总焓,此反应是吸热反应,大多数的化合反应、所有的燃烧反应、金属钠与水的反应、中和反应等都是放热反应,大多数的分解反应、C 和 $H_2O(g)$ 的反应、C 和 CO_2 的反应都属于吸热反应,故选项 D 符合题意。

5. 已知 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g)$ 反应过程中的能量变化如图所示。



(1) a 、 b 、 c 分别代表的意思是 旧化学键断裂所吸收的能量、新化学键形成所放出的能量、反应热。

(2) 该反应是 放热 (填“吸热”或“放热”) 反应, ΔH < (填“<”或“>”) 0。

【解析】(1) a 代表旧化学键断裂所吸收的能量, b 代表新化学键形成所放出的能量, c 代表断键吸收的能量与成键释放的能量之差, 即该反应的反应热。

(2) 由题图可知, 该反应中反应物的总能量大于生成物的总能量, 所以该反应为放热反应, $\Delta H < 0$ 。



温馨提示: 请自主完成课后作业(一)

课后作业 · 单独成册



第2课时 热化学方程式 燃烧热

自主预习

知新导学

1. 热化学方程式

(1) 概念: 表明反应所 释放 或 吸收 的热量的化学方程式, 叫做热化学方程式。

(2) 意义: 热化学方程式不仅表明了化学反应中的 物质 变化, 也表明了化学反应中的 能量 变化。如 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = -184.6 \text{ kJ/mol}$, 表示在 25°C 、 101 kPa 时, 1 mol H_2 与 1 mol Cl_2 完全反应生成 2 mol HCl 时 放出 的热量是 184.6 kJ 。

2. 燃烧热

(1) 概念: 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, 叫做该物质的燃烧热, 单位为 kJ/mol 。

(2) 意义: 如 25°C 、 101 kPa 时, CH_4 的燃烧热为 890.3 kJ/mol , 表示在 25°C 、 101 kPa 时, 1 mol CH_4 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 放出 890.3 kJ 的热量。

小试牛刀

1. 石墨比金刚石更稳定。下列说法正确的是 (A)

- A. $\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) = \text{C}(\text{金刚石}, \text{s}) \quad \Delta H = a \text{ kJ/mol}$, 且 $a > 0$
 B. 因为金刚石和石墨都由碳元素组成, 所以二者的燃烧热相等
 C. 金刚石在隔绝空气的条件下加热到 1000°C 可以转变为石墨, 此过程吸热
 D. 等质量时, 石墨的能量比金刚石的能量高

【解析】A. 石墨比金刚石更稳定, 说明石墨的能量比金刚石的低, 所以 $\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) = \text{C}(\text{金刚石}, \text{s}) \quad \Delta H = a \text{ kJ/mol}$, 且 $a > 0$, A 正确; B. 虽然金刚石和石墨都由碳元素组成, 但二者的能量不同, 所以二者的燃烧热不相等, B 错误; C. 金刚石在隔绝空气的条件下加热到 1000°C 可以转变为石墨, 此过程为放热反应, C 错误; D. 石墨比金刚石更稳定, 说明石墨的能量比金刚石的低, 所以等质量时, 石墨的能量比金刚石的能量低, D 错误。

2. 下列热化学方程式书写正确的是 (D)

- A. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3 \quad \Delta H = -196.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 B. $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C. $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = +57.3 \text{ kJ}$
 D. $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = -92.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【解析】A. 物质的聚集状态对反应的反应热有影响, 故书写热化学方程式时, 要标出物质的聚集状态, A 错误; B. 碳的燃烧为放热反应, ΔH 应为负值, B 错误; C. 酸碱中和为放热反应, ΔH 应为负值, 且反应热的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误; D. 书写热化学方程式时, 要注明物质的聚集状态, 反应热的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 氢气在氯气中燃烧为放热反应, 故 ΔH 为负值, D 正确。

3. 下列热化学方程式中 ΔH 的数值代表燃烧热的是 (A)

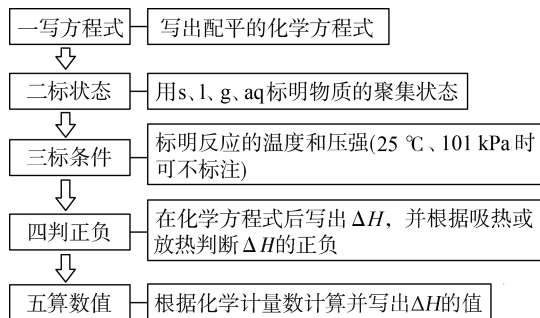
- A. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1$
 B. $\text{S}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H_2$
 C. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_3$
 D. $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_4$

【解析】A. CH_4 的化学计量数为 1, 产物 CO_2 是指定产物, A 正确; B. S 的化学计量数为 1, 但产物 SO_3 不是指定产物, 应该是生成 SO_2 , 所以 ΔH_2 不代表燃烧热, B 错误; C. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的化学计量数为 1, 产物 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 不是指定产物, 应该是生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 所以 ΔH_3 不代表燃烧热, C 错误; D. CO 的化学计量数为 2, 所以 ΔH_4 不代表燃烧热, D 错误。

互动课堂

合作探究

探究 1 热化学方程式的书写



【例 1】 25°C 、 101 kPa 时, 1 g 甲醇完全燃烧生成 CO_2 和液态 H_2O , 同时放出 22.703 kJ 热量。下列表示该反应的热化学方程式中, 正确的是 ()

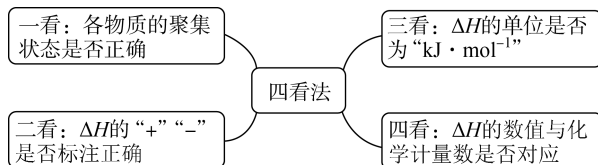
- A. $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 B. $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = +1453 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C. $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -45.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 D. $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【答案】A

【解析】A. 1 g 甲醇燃烧生成 CO_2 和液态水时放热 22.703 kJ , 则 32 g 甲醇即 1 mol 甲醇燃烧放出的热量约为 726.5 kJ , 热化学方程式为 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 正确; B. 反应吸热时焓变值为正值, 放热时焓变值为负值, 甲醇燃烧是放热反应, 故 $\Delta H < 0$, B 错误; C. 1 g 甲醇燃烧生成 CO_2 和液态水时放热 22.703 kJ , 则

64 g 甲醇即 2 mol 甲醇燃烧放出的热量约为 1 453 kJ, 选项中焓变的数值错误, C 错误; D. 根据 A 项的分析可知, 热化学方程式中水的状态应为液态, 不是气态, D 错误。

点睛 “四看法”判断热化学方程式的正误



【变式训练 1】下列热化学方程式的书写或叙述正确的是

(C)

A. 1 mol 液态肼(N_2H_4) 在足量氧气中完全燃烧生成水蒸气, 放出 642 kJ 热量: $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = +642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

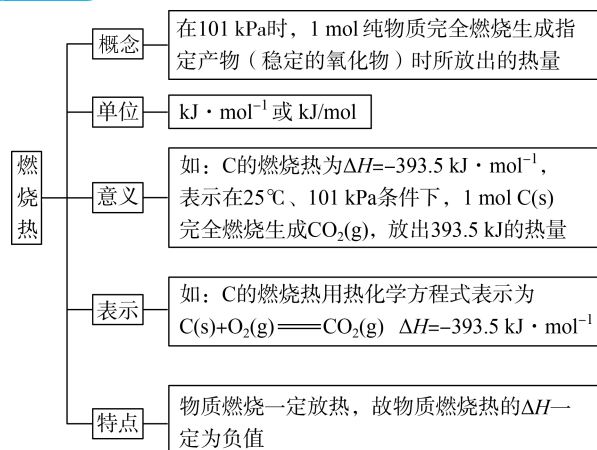
B. 12 g 石墨转化为 CO 时, 放出 110.5 kJ 热量: $2\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ $\Delta H = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. 已知: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H = +572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D. 已知: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则在一定条件下向密闭容器中充入 0.5 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 1.5 mol $\text{H}_2(\text{g})$, 充分反应后放出 46.2 kJ 的热量

【解析】A 项, 放出热量, $\Delta H < 0$, 正确的热化学方程式为 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = -642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。B 项, $2\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 的 ΔH 应是 2 mol 即 24 g 石墨转化为 CO 时的反应热, 即 $\Delta H = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。C 项, 根据热化学方程式的含义可知, 若化学方程式中各物质的化学计量数加倍, 则 ΔH 数值也相应加倍; 若反应逆向进行, 则 ΔH 改变符号, 但绝对值不变, 据此可判断该项正确。D 项, $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与 3 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 完全反应生成 2 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 时放出 92.4 kJ 的热量, 但合成氨反应是可逆反应, 0.5 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与 1.5 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 充分反应后生成的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的物质的量小于 1 mol, 故放出的热量小于 46.2 kJ。

探究 2 燃烧热



【例 2】下列有关燃烧热的说法正确的是 ()

- A. 燃烧热所指的燃烧产物一定是相应元素的最高价氧化物
B. 含碳物质燃烧生成 1 mol CO_2 时所放出的热量是燃烧热

C. 实验测定 H_2 的燃烧热时与所用 H_2 量的多少无关

D. 1 mol C 燃烧生成 CO_2 时放出的热量是生成 CO 时放出的热量的 2 倍

【答案】C

【解析】A. 燃烧热概念中所指的燃烧产物是 25 °C、101 kPa 下稳定的氧化物, 不一定是相应元素的最高价氧化物, 如 S 元素的燃烧产物为 SO_2 , A 错误; B. 燃烧热是指 1 mol 可燃物完全燃烧生成稳定的氧化物, 而不是生成 1 mol 稳定的氧化物时所放出的热量, B 错误; C. 实验测定 H_2 的燃烧热时测定生成 1 mol 液态水时释放的热量, 与所用 H_2 量的多少无关, C 正确; D. 1 mol C 燃烧生成 CO_2 时放出的热量与生成 CO 时放出的热量无法得出 2 倍关系, D 错误。

点睛 有关燃烧热的判断, 一看是否以 1 mol 纯净的可燃物为标准, 二看是否生成稳定氧化物。燃烧热是物质的固有性质, 与反应物的用量和反应条件均无关。

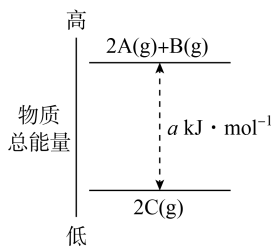
【变式训练 2】已知燃烧热指 101 kPa 时, 1 mol 纯物质完全燃烧生成稳定的氧化物时所放出的热量。101 kPa 时, 下列过程放出的热量属于碳的燃烧热的是 (C)

- A. 1 mol C 燃烧完全转化为 CO 气体
B. 24 g C 燃烧完全转化为 CO_2 气体
C. 12 g C 燃烧完全转化为 CO_2 气体
D. 1 mol C 与 CO_2 反应完全转化为 CO 气体

【解析】A. CO 不属于稳定的氧化物, A 错误; B. 24 g C 的物质的量为 2 mol, B 错误; C. 12 g C 的物质的量为 1 mol, CO_2 属于碳的稳定的氧化物, 故 12 g C 燃烧完全转化为 CO_2 气体放出的热量属于碳的燃烧热, C 正确; D. 1 mol C 与 CO_2 反应完全转化为 CO 气体不符合燃烧热的概念, D 错误。

随堂小练

1. 分析如图所示的能量变化示意图, 可确定下列热化学方程式书写正确的是 (B)

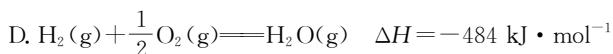
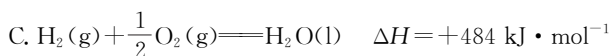


- A. $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = 2\text{C}(\text{g})$ $\Delta H = +a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
B. $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = 2\text{C}(\text{g})$ $\Delta H = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C. $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = \text{C}(\text{g})$ $\Delta H = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
D. $2\text{C} = 2\text{A} + \text{B}$ $\Delta H = +a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【解析】由图像可知, $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$ 的能量大于 $2\text{C}(\text{g})$ 的能量, 根据化学反应前后能量守恒可知, 如果 A、B 为反应物, C 为生成物, 则 $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = 2\text{C}(\text{g})$ 的反应放出能量, $\Delta H < 0$; 如果 C 为反应物, A、B 为生成物, 则 $2\text{C}(\text{g}) = 2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$ 的反应吸收能量, $\Delta H > 0$; 反应的能量变化和物质的聚集状态有关, 图像中物质是气体, 所以要标注物质聚集状态, 才能标注反应热; 综上所述分析, B 正确。

2. 已知在 101 kPa、25 °C 条件下, 2 g 氢气燃烧生成水蒸气放出 242 kJ 热量, 下列热化学方程式正确的是 (A)

- A. $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H = +484 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
B. $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



【解析】已知在 101 kPa、25 °C 条件下，2 g 氢气的物质的量为 1 mol，燃烧生成水蒸气放出 242 kJ 热量，则热化学方程式为 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；2 mol 氢气燃烧生成水蒸气应放出 484 kJ 热量，水蒸气分解生成 2 mol 氢气则需要吸收 484 kJ 热量，则热化学方程式为 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +484 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。A. 根据分析，水蒸气分解生成 2 mol 氢气需要吸收 484 kJ 热量，热化学方程式为 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +484 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，A 正确；B. 正反应与逆反应的反应热符号相反， $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，B 错误；C. $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 是放热反应， $\Delta H < 0$ ，水在由气态变为液态的过程中会继续放热，1 mol 氢气燃烧生成液态水放出的热量大于 242 kJ，根据题中数据无法计算，C 错误；D. 根据分析，1 mol 氢气燃烧生成水蒸气放出 242 kJ 热量，热化学方程式为 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，D 错误。

3. 热化学方程式 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +131.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示 (C)

A. 碳和水反应吸收 131.5 kJ 能量

B. 1 mol 碳和 1 mol 水反应生成一氧化碳和氢气，并吸收 131.5 kJ 热量

C. 1 mol 固态碳和 1 mol 水蒸气反应生成 1 mol 一氧化碳气体和 1 mol 氢气时，吸收 131.5 kJ 热量

D. 1 个固态碳原子和 1 分子水蒸气反应吸收 131.5 kJ 热量

【解析】 ΔH 的数值要与热化学方程式中物质的化学计量数、状态相对应，A、B 项错误，C 项正确；热化学方程式中的化学计量数表示对应物质的物质的量，D 项错误。

4. 已知丙烷的燃烧热为 $\Delta H = -2219.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，若一定量的丙烷完全燃烧后生成 1.8 g $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，则放出的热量约为 (A)

A. 55 kJ

B. 220 kJ

C. 550 kJ

D. 1108 kJ

【解析】丙烷的分子式是 C_3H_8 ，其燃烧热 $\Delta H = -2219.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 1 mol 丙烷完全燃烧会生成 4 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，放出的热量为 2219.9 kJ。1.8 g $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的物质的量为 0.1 mol，则消耗丙烷的物质的量为 0.025 mol，所以反应放出的热量为 $0.025 \text{ mol} \times 2219.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 55.4975 \text{ kJ}$ ，则放出的热量约为 55 kJ。

5. 书写下列反应的热化学方程式。

(1) 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与适量 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{NO}_2(\text{g})$ ，需吸收 66.4 kJ 的热量： $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +66.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 1 L 1 mol/L 稀盐酸跟 1 L 1 mol/L NaOH 溶液发生中和反应放出 57.3 kJ 热量： $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 在 25 °C、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时，16 g S 粉在足量氧气中充分燃烧生成二氧化硫气体，放出 148.5 kJ 热量： $\frac{1}{2}\text{S}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -148.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) $\text{N}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 17 g $\text{NH}_3(\text{g})$ ，放出 46.1 kJ 热量： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5) 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，放出 1366.8 kJ 热量： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(6) 24 g $\text{C}(\text{s})$ 与足量 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ ，吸收 263 kJ 热量： $2\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +263 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【解析】(1) 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与适量 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{NO}_2(\text{g})$ ，需吸收 66.4 kJ 的热量，热化学方程式是 $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +66.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 1 L 1 mol/L 稀盐酸跟 1 L 1 mol/L NaOH 溶液发生中和反应放出 57.3 kJ 热量，热化学方程式是 $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 16 g S 粉的物质的量为 $\frac{16 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 0.5 \text{ mol}$ ，放出 148.5 kJ 热量，热化学方程式是 $\frac{1}{2}\text{S}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -148.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) 17 g $\text{NH}_3(\text{g})$ 的物质的量是 $\frac{17 \text{ g}}{17 \text{ g/mol}} = 1.0 \text{ mol}$ ，生成 2 mol 氨放出的热量是 $46.1 \text{ kJ} \times 2 = 92.2 \text{ kJ}$ ，热化学方程式是 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5) 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，放出 1366.8 kJ 热量，热化学方程式是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(6) 24 g $\text{C}(\text{s})$ 的物质的量是 $\frac{24 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 2 \text{ mol}$ ，则 2 mol $\text{C}(\text{s})$ 与足量 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ ，吸收 263 kJ 热量，热化学方程式是 $2\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +263 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



温馨提示：请自主完成课后作业(二)

课后作业·单独成册



第二节 反应热的计算

自主预习

知新导学

1. 盖斯定律

(1)内容:对于一个化学反应,不管是一步完成的还是分几步完成的,其反应热是相同的。即在一定条件下,化学反应的反应热只与反应体系的始态和终态有关,而与反应的途径无关。

(2)应用:利用盖斯定律可以间接计算某些反应的反应热。

如① $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1$; ② $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H_2$; 由①-②可得: $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 。

2. 反应热的计算

(1)依据:热化学方程式、盖斯定律及燃烧热数据等。

(2)方法:①依据热化学方程式可知,反应热的绝对值与各物质的物质的量成正比,依据热化学方程式的 ΔH 求反应热。

②依据盖斯定律,可以将两个或两个以上的热化学方程式包括其 ΔH 相加减,得到一个新的热化学方程式,同时其反应热也相应改变。

小试牛刀

1. 下列关于盖斯定律的描述不正确的是 (A)

- A. 化学反应的反应热不仅与反应体系的始态和终态有关,也与反应的途径有关
- B. 盖斯定律遵循能量守恒定律
- C. 利用盖斯定律可以间接计算通过实验难以测定的反应的反应热
- D. 利用盖斯定律可以计算有副反应发生的反应的反应热

【解析】根据盖斯定律可知,化学反应的反应热与反应的途径无关,A错误。

2. 已知 $2\text{Zn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{ZnO}(\text{s}) \quad \Delta H = -701.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $2\text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{HgO}(\text{s}) \quad \Delta H = -181.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
 则反应 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{HgO}(\text{s}) = \text{ZnO}(\text{s}) + \text{Hg}(\text{l})$ 的 ΔH 为 (C)

- A. $+519.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $+259.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- C. $-259.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $-519.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【解析】由题千信息可知,① $2\text{Zn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{ZnO}(\text{s}) \quad \Delta H = -701.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ② $2\text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{HgO}(\text{s}) \quad \Delta H = -181.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 依据盖斯定律,①-②得:
 $2\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{HgO}(\text{s}) = 2\text{ZnO}(\text{s}) + 2\text{Hg}(\text{l}) \quad \Delta H = -519.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{HgO}(\text{s}) = \text{ZnO}(\text{s}) + \text{Hg}(\text{l}) \quad \Delta H = -259.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C正确。

3. 一些化学键键能的数据如表所示:

化学键	C—C	C=C	C—H	H—H
键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	x	661	414	436

乙烯与氢气加成得到乙烷的热化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \quad \Delta H = -63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 x 的值为 (B)

- A. 1 160 B. 332
- C. 1 324 D. 104

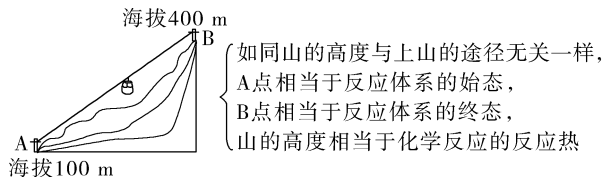
【解析】1个乙烯分子中有4个C—H键、1个C=C键;1个氢气分子中有1个H—H键;1个乙烷分子中有6个C—H键、1个C—C键。 $\Delta H = \text{反应物总键能} - \text{生成物总键能}$, 即 $-63 = (4 \times 414 + 661) - (6 \times 414 + x)$, 解得 $x = 332$, 答案选B。

互动课堂

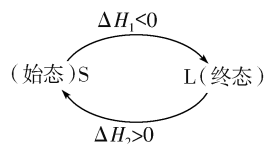
合作探究

探究1 盖斯定律

1. 从反应途径角度理解

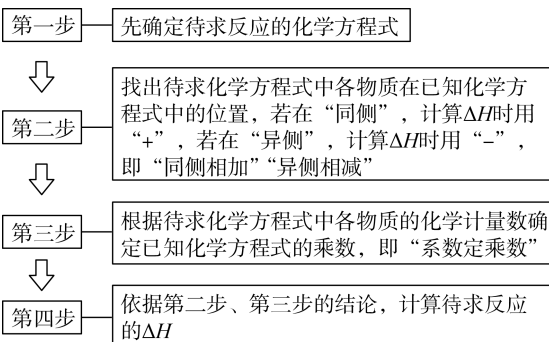


2. 从能量守恒角度理解



从 $\text{S} \rightarrow \text{L}$, $\Delta H_1 < 0$, 体系放热; 从 $\text{L} \rightarrow \text{S}$, $\Delta H_2 > 0$, 体系吸热; 根据能量守恒: $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ 。

3. 解题模型



注意:①热化学方程式同乘以某一个数时,反应热的数值也必须乘上该数。

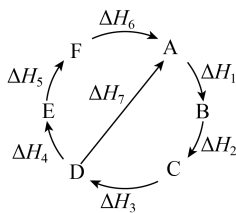
②热化学方程式相加减时,同种物质之间可相加减,反应热也必须随之相加减。

③将一个热化学方程式颠倒时, ΔH 的“+”“-”随之改变,但数值不变。

④同一物质的三态变化(固、液、气),状态由固 \rightarrow 液 \rightarrow 气变化时,会吸热;反之会放热。

【例 1】假如存在 A~F 六种物质,它们在一定条件下能按如图所示的能量循环图进行相互转化,则下列说法错误的是

()



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

B. $\Delta H_7 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

C. $\Delta H_5 = \Delta H_7 - \Delta H_4 - \Delta H_6$

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

【答案】B

【解析】盖斯定律指出:化学反应的焓变只与各反应物的始态和各生成物的终态有关,而与具体的反应途径无关;反应的方向改变,焓变符号改变,因此根据题中图像可知, $-\Delta H_7 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$, $\Delta H_7 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$ 。根据上述分析可知, $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = 0$,A 正确; $-\Delta H_7 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$,B 错误; $\Delta H_7 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$,则 $\Delta H_5 = \Delta H_7 - \Delta H_4 - \Delta H_6$,C 正确; $|\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3| = |\Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6|$,D 正确。

【点睛】运用盖斯定律的技巧——“三调一加”

一调:根据目标热化学方程式,调整已知热化学方程式中反应物和生成物的左右位置,改写已知热化学方程式。

二调:根据改写的热化学方程式,调整相应 ΔH 的符号。

三调:调整中间物质的化学计量数及相应 ΔH 的数值。

一加:将调整好的热化学方程式及其 ΔH 相加。

【变式训练 1】目前脱硫工艺涉及的主要反应有:① $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1$; ② $\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2$; ③ $\text{S}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad \Delta H_3$ 。则“ $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_4$ ”中 ΔH_4 的正确表达式为

(A)

A. $\Delta H_4 = 2(\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3)$

B. $\Delta H_4 = \frac{2}{3}(\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3)$

C. $\Delta H_4 = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3$

D. $\Delta H_4 = \frac{3}{2}\Delta H_1 - 2(\Delta H_2 - \Delta H_3)$

【解析】利用盖斯定律,将① $\times 2 +$ ③ $\times 2 -$ ② $\times 2$ 可得 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_4 = 2(\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3)$,故选 A。

探究 2 反应热大小的比较

1. 利用状态迅速比较反应热的大小

(1)若反应为放热反应,当反应物状态相同而生成物状态不同时,生成固体放热最多,生成气体放热最少。

(2)若反应为放热反应,当反应物状态不同而生成物状态相同时,固体反应放热最少,气体反应放热最多。

2. 根据反应规律和影响 ΔH 大小的因素直接比较

(1)吸热反应的 ΔH 肯定比放热反应的 ΔH 大(前者大于 0,后者小于 0)。

(2)2 mol H_2 燃烧放出的热量肯定比 1 mol H_2 燃烧放出的热量多。

(3)等量的碳完全燃烧生成 CO_2 放出的热量肯定比不完全燃烧生成 CO 放出的热量多。

(4)生成等量的水时,强酸和强碱的稀溶液反应比弱酸和弱碱的稀溶液反应放出的热量多。

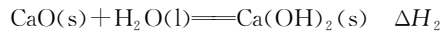
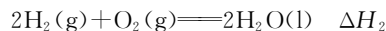
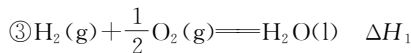
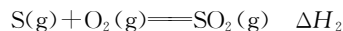
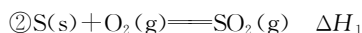
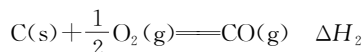
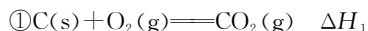
3. 根据反应进行的程度进行比较

对于多步进行的放热反应,当反应物和生成物的状态相同时,参加反应的物质的量越多, ΔH 就越小。对于可逆反应,若正反应是放热反应,反应程度越大,反应放出的热量越多;若正反应是吸热反应,反应程度越大,反应吸收的热量越多。

4. 盖斯定律法

依据盖斯定律,在一定条件下,化学反应的反应热只与反应体系的始态和终态有关,而与反应的途径无关。热化学方程式像代数式一样,可进行移项、合并和加、减、乘、除等数学运算。依据进行数学运算后所得新反应的 ΔH 可以比较运算前各反应的 ΔH 的大小,这种方法称为盖斯定律法。

【例 2】下列各组热化学方程式中, $\Delta H_1 > \Delta H_2$ 的是 ()



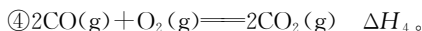
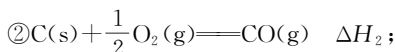
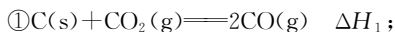
A. ①③ B. ②③④ C. ③④ D. ①②

【答案】B

【解析】①碳单质完全燃烧生成二氧化碳比不完全燃烧生成一氧化碳放热多,反应的焓变是负值,故 $\Delta H_1 < \Delta H_2$,①不符合题意。②物质的燃烧反应是放热反应,所以焓变是负值,固态硫变为气态硫需要吸收热量,硫蒸气燃烧放热多,所以 $\Delta H_1 > \Delta H_2$,②符合题意。③化学方程式的化学计量数加倍,焓变数值加倍,该化合反应是放热反应,所以焓变值是负值, $2\Delta H_1 = \Delta H_2$, $\Delta H_1 > \Delta H_2$,③符合题意。④ $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的反应是吸热反应, $\Delta H_1 > 0$; $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 的反应是放热反应, $\Delta H_2 < 0$; 前者大于后者, $\Delta H_1 > \Delta H_2$,④符合题意。选 B。

点睛 比较反应热的大小时,看两反应的相同点和不同点,解题时要抓住相同点,重点分析不同点。要特别注意是带着“+”“-”符号比较,还是只比较绝对值。对放热反应来说,放热越多, ΔH 越小;对吸热反应来说,吸热越多, ΔH 越大。

【变式训练 2】已知热化学方程式:



下列有关判断正确的是

(D)

A. $\Delta H_1 < \Delta H_2$

B. $\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_4$

C. $\Delta H_2 < \Delta H_3$

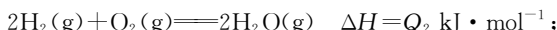
D. $\Delta H_3 = \Delta H_2 + \frac{1}{2}\Delta H_4$

【解析】A. 反应①是吸热反应,反应②是放热反应,则 $\Delta H_1 > \Delta H_2$, A 错误;B. 根据盖斯定律可知,③-④即得到反应①,所以 $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_4$, B 错误;C. 碳完全燃烧生成 CO_2 比不完全燃烧生成 CO 放热多,由于放热反应的焓变是负值,则 $\Delta H_2 > \Delta H_3$, C 错误;D. 根据盖斯定律可知,②+ $\frac{1}{2}$ ×④即得到反应③,所以 $\Delta H_3 = \Delta H_2 + \frac{1}{2}\Delta H_4$, D 正确。

探究 3 反应热(ΔH)的计算方法

计算依据	计算方法
根据热化学方程式	热化学方程式可以左右颠倒同时改变正负号,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比例;反应热的绝对值与方程式中各物质的计量数成正比
根据盖斯定律	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 相加减,得到一个新的热化学方程式
根据燃烧热	可燃物完全燃烧产生的热量=可燃物的物质的量× $ \Delta H $
根据化学键的变化	$\Delta H = \text{反应物断裂化学键所吸收的能量} - \text{一生成物形成化学键所放出的能量}$
根据反应物和生成物的总能量	$\Delta H = E(\text{生成物}) - E(\text{反应物})$

【例 3】已知: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Delta H = Q_1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$



常温下,取体积比为 4:1 的甲烷和 H_2 的混合气体 112 L(标准状况下),经完全燃烧后恢复到常温,则放出的热量为 ()

A. $(-4Q_1 - Q_2 - 10Q_3) \text{ kJ}$

B. $(4Q_1 + Q_2 + 10Q_3) \text{ kJ}$

C. $(-4Q_1 - 0.5Q_2 + 9Q_3) \text{ kJ}$

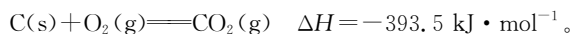
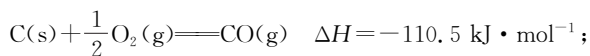
D. $(4Q_1 + 0.5Q_2 - 9Q_3) \text{ kJ}$

【答案】C

【解析】112 L(标准状况下)甲烷和氢气的混合气体,总物质的量为 $n = \frac{112 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 5 \text{ mol}$,甲烷和氢气的体积比为 4:1,所以甲烷的物质的量为 $n(\text{CH}_4) = 5 \text{ mol} \times \frac{4}{5} = 4 \text{ mol}$,氢气的物质的量为 $n(\text{H}_2) = 5 \text{ mol} - 4 \text{ mol} = 1 \text{ mol}$,由 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = Q_1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可知,4 mol 甲烷燃烧生成 8 mol 水蒸气,放出的热量为 $4 \text{ mol} \times (-Q_1) \text{ kJ/mol} = -4Q_1 \text{ kJ}$,由 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = Q_2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可知,1 mol 氢气燃烧生成 1 mol 水蒸气,放出的热量为 $1 \text{ mol} \times (-0.5Q_2) \text{ kJ/mol} = -0.5Q_2 \text{ kJ}$,则共生成了水蒸气 $n(\text{H}_2\text{O}) = 8 \text{ mol} + 1 \text{ mol} = 9 \text{ mol}$,由 $\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H = Q_3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可知,9 mol 水蒸气转化为液态水放出的热量为 $9Q_3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以体积比为 4:1 的甲烷和 H_2 的混合气体 112 L(标准状况下),经完全燃烧后恢复到常温,放出的总热量为 $(-4Q_1 \text{ kJ}) + (-0.5Q_2 \text{ kJ}) + 9Q_3 \text{ kJ} = (-4Q_1 - 0.5Q_2 + 9Q_3) \text{ kJ}$, C 正确。

点睛 首先要明确热化学方程式的含义,热化学方程式中的化学计量数代表的是物质的量,然后结合具体的物质的量进行有关运算,即热量和物质的量成正比。

【变式训练 3】已知在 298 K 时下述反应的有关数据:



则 $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$ 的 ΔH 的数值为 (B)

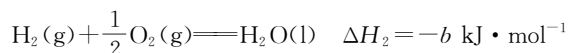
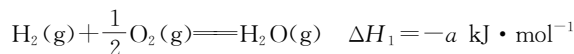
A. $+283.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $+172.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. $-172.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $-504 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【解析】① $2\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)} \quad \Delta H_3 = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 ② $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_4 = +393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据盖斯定律,①+②可得 $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)} \quad \Delta H = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +172.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故 B 正确。

随堂小练

1. 已知与氢气燃烧有关的下列 3 个反应:



下列关系正确的是

(A)

① $b > a$ ② $b < a$ ③ $2a > c$ ④ $2b = c$

A. ①和④ B. ②和④ C. ②和③ D. ①和③

【解析】 $\text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$ 放热,则 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的能量高于 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的能量,氢气燃烧生成 1 mol $\text{H}_2\text{O(g)}$ 放出的热量比生成 1 mol $\text{H}_2\text{O(l)}$ 放出的热量少,则 $a < b$;由热化学方程式的含义可知 $c = 2b > 2a$;①和④正确,答案选 A。

2. 用 CuO 与 Cu 高温烧结可制取 Cu_2O , 已知反应 $2\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CuO}(\text{s}) \quad \Delta H = -314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CuO}(\text{s}) \quad \Delta H = -292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CuO}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s})$ 的 ΔH 等于 (B)

A. $-11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $+11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C. $+22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $-22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【解析】已知反应: ① $2\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CuO}(\text{s}) \quad \Delta H = -314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CuO}(\text{s}) \quad \Delta H = -292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据盖斯定律, $\frac{1}{2} \times (\text{②} - \text{①})$ 可得 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CuO}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s}) \quad \Delta H = +11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 选 B。

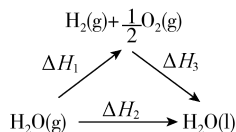
3. 软脂酸在人体中氧化可为人类提供能源, 其热化学方程式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}(\text{s}) + 23\text{O}_2(\text{g}) = 16\text{CO}_2(\text{g}) + 16\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H$ 。已知 1 g $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}(\text{s})$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 释放 38.97 kJ 热量, 则 ΔH 约为 (A)
- A. $-9\,976 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $+9\,976 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C. $-9\,788 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $+9\,788 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

【解析】已知 1 g $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}(\text{s})$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 释放 38.97 kJ 热量, 1 mol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}(\text{s})$ 的质量为 256 g, 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 释放的热量为 $38.97 \text{ kJ} \times 256 = 9\,976.32 \text{ kJ}$, 则 $\Delta H \approx -9\,976 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 选 A。

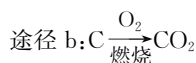
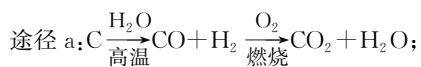
4. 化学反应过程可视为旧化学键断裂和新化学键形成的过程, H—H 键的键能为 $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Cl—Cl 键的键能为 $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H—Cl 键的键能为 $432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = -Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 Q 等于 (B)
- A. -185 B. 185 C. -864 D. 864

【解析】根据化学反应的反应热 = 反应物的总键能 - 生成物的总键能可得, $-Q = 436 + 243 - 2 \times 432$, 故 $Q = 185$ 。


5. 下列说法正确的是 (A)
- A. 根据盖斯定律, 可计算某些难以直接测得的反应焓变
B. 同温同压下, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$ 在光照和点燃条件下的 ΔH 不同
C. 下图中 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$



- D. 相同条件下, 等质量的 C 按 a、b 两种途径完全转化, 途径 a 比途径 b 放出更多热能

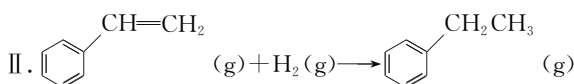


【解析】同温同压下, 该反应前后反应物和反应产物的总能量在两种反应条件下没有变化, ΔH 相同, B 项错误; 根据盖斯定律可知, $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$, C 项错误; 根据盖斯定律可知, 两途径放出的热量相等, D 项错误。

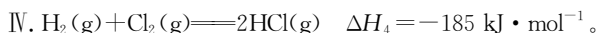
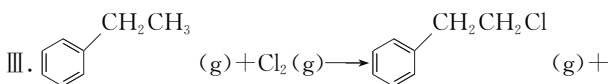
6. 苯乙烯() 常用来合成橡胶, 还广泛应用于制药、染料、农药等行业, 是石化行业的重要基础原料。苯乙烯与各物质之间反应的能量变化如下:



$$\Delta H_1 = -54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$



$$\Delta H_2 = -121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$



回答下列问题:

- (1) ①根据上述反应, 经计算可得 $\Delta H_3 = -118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
②反应 II 每生成 5.3 g 苯乙烷, 放出的热量为 6.05 kJ, 转移的电子数为 0.1 N_A 。
(2) 相关化学键的键能数据如下表所示。

化学键	Cl—Cl	H—Cl	H—H
键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	243	x	436

① $x = 432$ 。

②完全燃烧 5.2 g 苯乙烯, 消耗氧气 0.5 mol。

【解析】(1) ①根据盖斯定律可知, 反应 III 可由反应 I + 反应 IV - 反应 II 得到, 故经计算可得 $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_4 - \Delta H_2 = -54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

②苯乙烷的相对分子质量为 106, 每生成 1 mol 苯乙烷, 转移电子 2 mol; 则反应 II 每生成 5.3 g 苯乙烷, 放出的热量为 $121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{5.3 \text{ g}}{106 \text{ g/mol}} = 6.05 \text{ kJ}$; 转移电子数为 0.1 N_A 。

(2) ①根据反应 IV 及表格中的信息可知, 反应物的化学键的键能 - 生成物的化学键的键能 = 焓变, 可列式: $436 + 243 - 2x = -185$, 解得 $x = 432$ 。

②苯乙烯与氧气发生反应, 化学方程式为: $\text{C}_8\text{H}_8 + 10\text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{CO}_2$ 。苯乙烯的相对分子质量为 104, 完全燃烧 5.2 g 苯乙烯, 即 0.05 mol, 根据对应关系, 消耗氧气的物质的量为 0.5 mol。



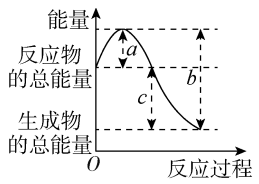
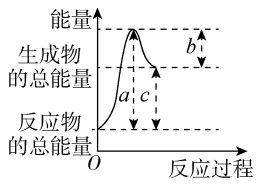
温馨提示: 请自主完成课后作业(三)

课后作业 · 单独成册

三、知能拓展

重难突破

要点1 化学反应过程中的能量变化与焓变的关系

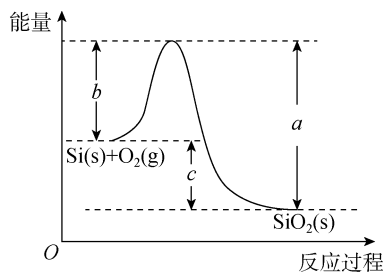
图示	 <p>图1</p>	 <p>图2</p>
意义	a 表示正反应的活化能(断裂旧键吸收的能量); b 表示逆反应的活化能(形成新键释放的能量); c 表示该反应的反应热(焓变)	
ΔH	图1: $\Delta H = (a - b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表示放热反应 图2: $\Delta H = (a - b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表示吸热反应	

注意:①物质的键能、内能与物质稳定性的关系:物质的键能越小,其内能越高,稳定性越差;反之,键能越大,其内能越低,稳定性越强。

②焓变与键能的关系: $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$ 。

【例1】已知:①1 mol 晶体硅中含有 2 mol Si—Si 键,1 mol SiO_2 晶体中含有 4 mol Si—O 键。

② $\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiO}_2(\text{s}) \quad \Delta H$, 其反应过程与能量变化如图所示。



③	化学键	Si—O	O=O	Si—Si
	断开 1 mol 共价键所需能量/kJ	460	498	176

下列说法正确的是 ()

- A. 晶体硅光伏发电是将化学能转化为电能
- B. 二氧化硅稳定性小于硅的稳定性
- C. $\Delta H = -990 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D. $\Delta H = a - c$

【答案】C

【解析】晶体硅光伏发电是将太阳能转化为电能,A 错误;根据化学键的键能判断,1 mol 二氧化硅中的化学键断裂需要吸收的能量为 $4 \times 460 \text{ kJ} = 1\,840 \text{ kJ}$,1 mol 晶体硅中的化学键断裂需要吸收的能量为 $2 \times 176 \text{ kJ} = 352 \text{ kJ}$,故二氧化硅的稳定性大于硅的稳定性,B 错误; $\Delta H = (176 \times 2 + 498 - 460 \times 4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -990 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,C 正确;根据图中信息可知, $\Delta H = -c$,D 错误。

【变式训练 1】 NF_3 是一种温室气体,其存储能量能力是 CO_2 的 12 000~20 000 倍,在大气中的寿命可长达 740 年。如表所示是几种化学键的键能,下列说法正确的是 (B)

化学键	N≡N	F—F	N—F
键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	946	154.8	283.0

- A. 过程 $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}(\text{g})$ 放出能量
- B. 过程 $\text{N}(\text{g}) + 3\text{F}(\text{g}) \rightarrow \text{NF}_3(\text{g})$ 放出能量
- C. 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NF}_3(\text{g})$ 为吸热反应
- D. NF_3 吸收能量后如果没有化学键的断裂与生成,仍可能发生化学反应

【解析】A. $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}(\text{g})$ 为化学键断裂的过程,吸收能量,A 错误;B. $\text{N}(\text{g}) + 3\text{F}(\text{g}) \rightarrow \text{NF}_3(\text{g})$ 为化学键形成的过程,放出能量,B 正确;C. 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NF}_3(\text{g})$ 的 $\Delta H = \text{反应物的键能之和} - \text{生成物的键能之和}$,则 $\Delta H = 946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \times 154.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 6 \times 283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -287.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,因此 $\Delta H < 0$,为放热反应,C 错误;D. NF_3 吸收能量后如果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。

要点2 热化学方程式的书写和正误判断

1. 根据已知信息书写热化学方程式的方法思路

(1)根据题目给出的信息,确定反应物和生成物,写出化学方程式,并标明各物质的聚集状态。

(2)根据题中一定量反应物(或生成物)反应(或生成)时对应的热量变化,求出 1 mol 反应物(或生成物)反应(或生成)时对应的热量变化,标明该反应的 ΔH 。

(3)注意特殊要求。如表示燃烧热的热化学方程式中可燃物前的化学计量数必须是 1。

2. “五步法”书写热化学方程式

一写方程式——写出配平的化学方程式。

二标状态——用 s、l、g、aq 标明物质的聚集状态。

三标条件——标明反应的温度和压强(25 $^{\circ}\text{C}$ 、101 kPa 时可不标注)。

四判正负——在化学方程式后写出 ΔH ,并根据吸热或放

热判断 ΔH 的正负。

五算数值——根据化学计量数计算并写出 ΔH 的值。

3. “五审法”判断热化学方程式的正误

一审“+”“-”——放热反应 ΔH 一定为“-”，吸热反应 ΔH 一定为“+”。

二审单位——单位一定为“ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 kJ/mol)”，易错写成“ kJ ”或漏写。

三审状态——物质的聚集状态必须正确，特别是溶液中的反应易写错。

四审数值——反应热的数值必须与方程式中的化学计量数相对应，即 ΔH 与化学计量数成正比。当反应逆向进行时，其反应热与正向反应的反应热数值相等，符号相反。

五审是否符合概念——如涉及燃烧热的热化学方程式中，燃料的化学计量数应为 1，且必须生成指定产物。

【例 2】下列有关热化学方程式的书写或叙述正确的是 ()

A. 氢气的燃烧热为 285.8 kJ/mol ，则水电解的热化学方程式为 $2\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \quad \Delta H = +285.8 \text{ kJ/mol}$

B. 1 mol 甲烷完全燃烧生成 CO_2 和 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 时放出 890 kJ 热量，其热化学方程式为 $\frac{1}{2}\text{CH}_4\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -445 \text{ kJ/mol}$

C. 已知 $2\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)} \quad \Delta H = -221 \text{ kJ/mol}$ ，则 C 的燃烧热为 110.5 kJ/mol

D. 已知中和热为 57.3 kJ/mol ，HF 与 NaOH 溶液反应的热化学方程式为 $\text{H}^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ/mol}$

【答案】B

【解析】A. H_2 的燃烧热为 285.8 kJ/mol ，其热化学方程式为 $\text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ/mol}$ ，则 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 电解的热化学方程式为 $\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \quad \Delta H = +285.8 \text{ kJ/mol}$ ，故 $2\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \quad \Delta H = +571.6 \text{ kJ/mol}$ ，A 错误；B. $\text{CH}_4\text{(g)}$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 和 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的热化学方程式为 $\text{CH}_4\text{(g)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -890 \text{ kJ/mol}$ ，则 $\frac{1}{2}\text{CH}_4\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -445 \text{ kJ/mol}$ ，B 正确；C. C(s) 完全燃烧生成的稳定氧化物为 $\text{CO}_2\text{(g)}$ ，不是 CO(g) ， CO(g) 燃烧生成 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 放热，C(s) 的燃烧热大于 110.5 kJ/mol ，C 错误；D. 中和热为 57.3 kJ/mol ，则 $\text{H}^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ/mol}$ ，HF 属于弱酸，电离需吸热，HF 与 NaOH 溶液的反应为 $\text{HF(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{F}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H > -57.3 \text{ kJ/mol}$ ，D 错误。

【变式训练 2】已知稀溶液中， $\text{H}^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ/mol}$ 。由此判断下列热化学方程式书写正确的是 ()

A. $\text{KOH(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(浓)} \rightleftharpoons \text{KHSO}_4\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ/mol}$

B. $\text{Ba(OH)}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -114.6 \text{ kJ/mol}$

C. $\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{KOH(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOK(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ/mol}$

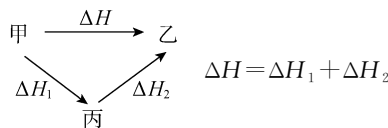
D. $\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightleftharpoons \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ/mol}$

【解析】A. 浓硫酸溶于水放热，反应放出的总热量大于 57.3 kJ ，A 错误。B. 中和热是强酸与强碱的稀溶液发生中和反应生成 1 mol 水时放出的热量，为 57.3 kJ ；该酸碱反应生成 1 mol 硫酸钡沉淀过程中伴随有沉淀生成热，反应的 $\Delta H < -114.6 \text{ kJ/mol}$ ，B 错误。C. CH_3COOH 是弱酸，电离时需要吸热，所以 ΔH 大于 $-57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，C 错误。D. 盐酸、氢氧化钠分别为强酸、强碱， $\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightleftharpoons \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ ，两者中和生成 1 mol 水，反应热等于中和热， $\Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，热化学方程式书写正确，D 正确。

要点 3 运用盖斯定律解题的常用方法

1. 虚拟路径法

化学反应的反应热只与反应的始态(各反应物)和终态(各生成物)有关，而与反应的途径无关。即如果一个反应可以分步进行，则各分步反应的反应热之和，与该反应一步完成时的反应热相同。如：

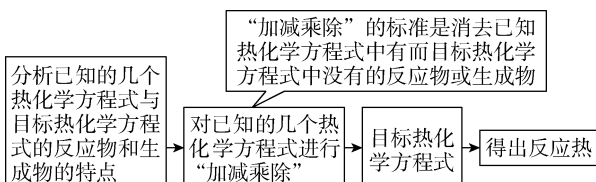


不论化学反应是一步进行还是分步进行，只要始态和终态完全一致，盖斯定律就成立。某些物质只是在分步反应中暂时出现，最后应该恰好消耗完。

2. 方程式加合法

根据可直接测定的化学反应的反应热可间接计算难以直接测定的化学反应的反应热，所以应用盖斯定律解题时，常将已知反应热的热化学方程式相互加减，得到未知反应热的热化学方程式，则将相应的反应热做相同的加减运算，即可得所求的反应热。

其思维导图如下：



计算时应注意以下几点:

(1)参照新的热化学方程式(目标热化学方程式),结合原热化学方程式(一般2~3个),进行合理“变形”,如将热化学方程式左右颠倒或乘、除以某一个数,然后将它们相加、减,得到目标热化学方程式,求出目标热化学方程式的 ΔH 与原热化学方程式的 ΔH 之间的换算关系。

(2)当热化学方程式乘、除以某一个数时, ΔH 也应相应地乘、除以某一个数;热化学方程式进行加、减运算时, ΔH 也同样要进行相应的加、减运算,且要带“+”“-”,即把 ΔH 和方程式看作一个整体进行运算。

(3)将热化学方程式颠倒书写时, ΔH 的符号也随之改变,但绝对值不变。

(4)在设计反应过程时,会遇到同一物质三种状态(固、液、气)的相互转化,当物质的状态由固 \rightarrow 液 \rightarrow 气变化时,会吸热,反之会放热。

【例3】(1)已知:① $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
 $\Delta H_1 = -4.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

② $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ $\Delta H_2 = -55.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

则反应 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H =$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)三氯氢硅(SiHCl_3)是制备硅烷、多晶硅的重要原料。 SiHCl_3 在催化剂作用下发生反应:

① $2\text{SiHCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{SiCl}_4(\text{g})$ $\Delta H_1 = +48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

② $3\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{SiHCl}_3(\text{g})$ $\Delta H_2 = -30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则反应 $4\text{SiHCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_4(\text{g}) + 3\text{SiCl}_4(\text{g})$ 的 ΔH 为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) NO_x (主要指 NO 和 NO_2)是主要的大气污染物之一。有效去除大气中的 NO_x 是环境保护的重要课题。用水吸收 NO_x 的相关热化学方程式如下:

$2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_2(\text{aq})$ $\Delta H = -116.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$3\text{HNO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq}) + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = +75.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则反应 $3\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$ 的 $\Delta H =$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【答案】(1)+53.1 (2)+114 (3)-136.2

【解析】(1)根据盖斯定律可知, $\Delta H = \frac{1}{2} \times \Delta H_1 - \Delta H_2 = \left[\frac{1}{2} \times (-4.4) - (-55.3) \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (-2.2 + 55.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +53.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)根据信息可得,反应 $4\text{SiHCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_4(\text{g}) + 3\text{SiCl}_4(\text{g})$ 的 $\Delta H = 3 \times \Delta H_1 + \Delta H_2 = [3 \times 48 + (-30)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3)根据盖斯定律可知,将上式乘3与下式相加后除以2,可得所求反应的焓变。 $\Delta H = \frac{-116.1 \times 3 + 75.9}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -136.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【变式训练3】已知下列热化学方程式:

① $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H = -24.8 \text{ kJ/mol}$;

② $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{3}\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \frac{1}{3}\text{CO}_2(\text{g})$
 $\Delta H = -15.73 \text{ kJ/mol}$;

③ $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H = +640.4 \text{ kJ/mol}$ 。

则14 g CO气体还原足量FeO固体得到Fe单质和CO₂气体时对应的 ΔH 约为 (B)

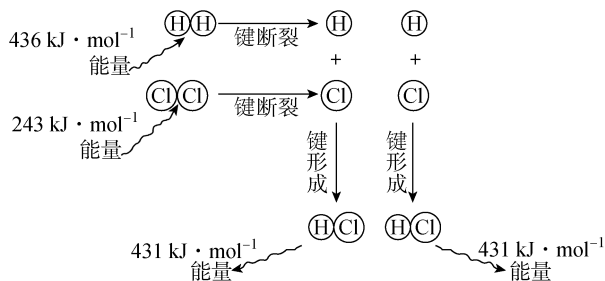
- A. -218 kJ/mol B. -109 kJ/mol
C. +109 kJ/mol D. +218 kJ/mol

【解析】根据盖斯定律可知, $(\text{①} \times 3 - \text{②} \times 3 - \text{③} \times 2) \times \frac{1}{6}$ 即可得到 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H = -218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,因此14 g CO气体还原足量FeO固体得到Fe单质和CO₂气体时对应的 ΔH 约为-109 kJ/mol,选B。



拓展提升

1. 25 °C 和 101 kPa 下, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$ 的能量变化如下图,对于反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$,下列说法正确的是 (C)



- A. 该反应的 $\Delta H > 0$
B. 生成1 mol HCl时反应放热431 kJ
C. 氢气分子中的化学键比氯气分子中的化学键更稳定
D. 相同条件下,氢气分子具有的能量高于氯气分子具有的能量

【解析】A. 该反应中反应物键能之和为 $(436 + 243) \text{ kJ/mol} = 679 \text{ kJ/mol}$,生成物键能之和为 $(431 + 431) \text{ kJ/mol} = 862 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = \text{反应物键能之和} - \text{生成物键能之和} = 679 \text{ kJ/mol} -$

862 kJ/mol = -183 kJ/mol < 0, A 错误; B. 由 A 项分析可知, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = -183 \text{ kJ/mol}$, 即生成 2 mol HCl 时放出 183 kJ 能量, 则生成 1 mol HCl 时反应放热 91.5 kJ, B 错误; C. 据图可知, 1 mol H—H 键断裂吸收的能量要大于 1 mol Cl—Cl 键断裂吸收的能量, 即氢气分子中的化学键比氯气分子中的化学键更稳定, C 正确; D. 氢气分子比氯气分子更稳定, 则氢气分子具有的能量更低, D 错误。

2. 下列图示所表示的信息与对应的叙述相符的是 (C)

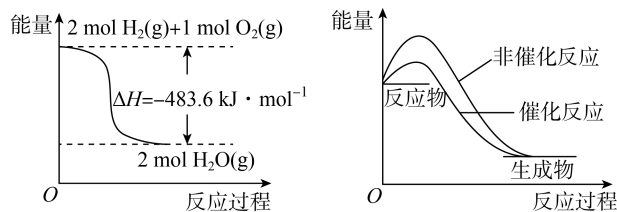


图 1

图 2

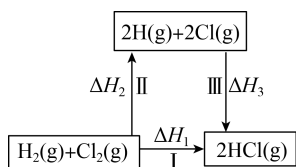
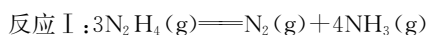


图 3

- A. 图 1 表示 H_2 与 O_2 发生反应过程中的能量变化, 则 H_2 的燃烧热为 $241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- B. 图 2 表示某吸热反应分别在有、无催化剂的情况下反应过程中的能量变化
- C. 图 3 表示一定条件下 H_2 和 Cl_2 生成 HCl 的反应热与反应的途径无关, 则 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$
- D. 图 3 表示的反应在同温同压下, 光照和点燃条件下的 ΔH 不同

【解析】A. 图 1 中, 生成物 H_2O 呈气态, ΔH 不能表示 H_2 的燃烧热, A 错误; B. 图 2 表示的反应中, 反应物的总能量大于生成物的总能量, 所以该反应为放热反应, B 错误; C. 图 3 表示一定条件下 H_2 和 Cl_2 生成 HCl 的反应, 虽然途径不同, 但生成物的能量相同, 所以反应热与途径无关, $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$, C 正确; D. 图 3 表示的反应在同温同压下, 光照和点燃条件下生成物的能量相同, 则 ΔH 相同, D 错误。

3. 肼(N_2H_4)在不同条件下分解产物不同, 200 °C 时在 Cu 表面分解的机理如图 1。已知 200 °C 时:



$\Delta H_1 = -32.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;



$\Delta H_2 = -41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

下列说法不正确的是

(C)

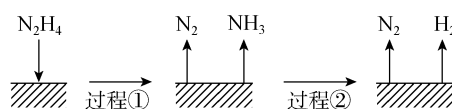


图 1

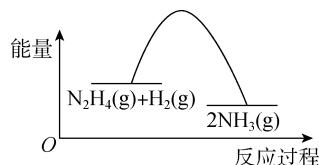
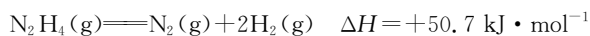


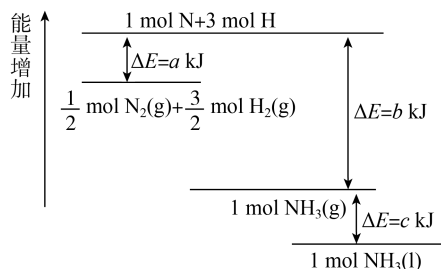
图 2

- A. 图 1 所示过程①是放热反应, ②是吸热反应
- B. 反应 II 的能量变化过程示意图如图 2 所示
- C. 断开 3 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ 中的化学键吸收的能量大于形成 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 4 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 中的化学键释放的能量
- D. 200 °C 时, 肼分解生成氮气和氢气的热化学方程式为



【解析】A. 过程①是 N_2H_4 分解生成 N_2 和 NH_3 的反应, 根据反应 I 的热化学方程式可以知道该反应放热, 所以图示过程①为放热反应; 过程②是 NH_3 在催化剂作用下分解生成 N_2 和 H_2 , 根据盖斯定律可知, $\text{I} - \text{II} \times 3$ 可得 $2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = [-32.9 - (-41.8) \times 3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +92.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故过程②为吸热反应, A 正确。B. 根据反应 II 的热化学方程式可知该反应为放热反应, 反应物能量高于生成物能量, 与图 2 相符, B 正确。C. 反应为放热反应, 说明反应物的总键能小于生成物的总键能, 即断开 3 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ 中的化学键吸收的能量小于形成 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 4 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 中的化学键释放的能量, C 错误。D. 根据盖斯定律可知, $\text{I} - 2 \times \text{II}$ 可得 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H = [-32.9 - 2 \times (-41.8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +50.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 正确。

4. 化学反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 的能量变化如图所示, 该反应的热化学方程式是 (A)



- A. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{l}) \quad \Delta H = 2(a - b - c) \text{ kJ/mol}$
- B. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = 2(b - a) \text{ kJ/mol}$
- C. $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{l}) \quad \Delta H = (b + c - a) \text{ kJ/mol}$
- D. $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = (a + b) \text{ kJ/mol}$

【解析】由图可以看出， ΔE 为反应的活化能，反应热等于反应物的活化能减去生成物的活化能，所以 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H = (a - b) \text{ kJ/mol}$ ，即 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H = -2(b - a) \text{ kJ/mol}$ ，而 1 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 转化为 1 mol $\text{NH}_3(\text{l})$ 放出的热量为 $c \text{ kJ}$ ，根据盖斯定律可得 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{l})$ $\Delta H = (a - b - c) \text{ kJ/mol}$ ，即 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{l})$ $\Delta H = 2(a - b - c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。据此分析可知，答案选 A。

5. 化学反应伴随能量变化，获取反应的能量变化有多条途径。

(1) 下列反应中，属于吸热反应的是 C (填字母)。

- A. Na_2O 与水反应 B. 甲烷的燃烧反应
C. CaCO_3 受热分解 D. 锌与盐酸反应

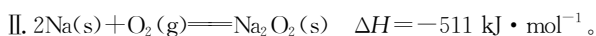
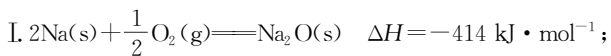
(2) 获取能量变化的途径：

①通过化学键的键能计算。已知：

化学键种类	H—H	O=O	O—H
键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	436	498	463.4

计算可得 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = -483.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

②通过盖斯定律计算。已知在 25°C 、101 kPa 时：



写出 Na_2O_2 与 Na 反应生成 Na_2O 的热化学方程式：



【解析】(1) 常见的吸热反应有大多数的分解反应、碳或氢气作还原剂的氧化还原反应、氯化铵与氢氧化钡的反应等，A、B、D 都属于放热反应，只有 C 项为吸热反应。

(2) ①焓变等于反应物的键能总和减去生成物的键能总和， $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = (2 \times 436 + 498 - 2 \times 2 \times 463.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -483.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

②结合盖斯定律可知，I \times 2 - II 得到热化学方程式： $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2\text{Na}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ $\Delta H = -317 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



温馨提示：请自主完成第一章达标测试

课后作业 · 单独成册



第二章

化学反应速率与化学平衡

一、课标导向

课标要求

1. 化学反应速率

- (1) 知道化学反应速率的表示方法,了解测定化学反应速率的简单方法。
- (2) 通过实验探究,了解温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响。
- (3) 知道化学反应是有历程的,认识基元反应活化能对化学反应速率的影响。

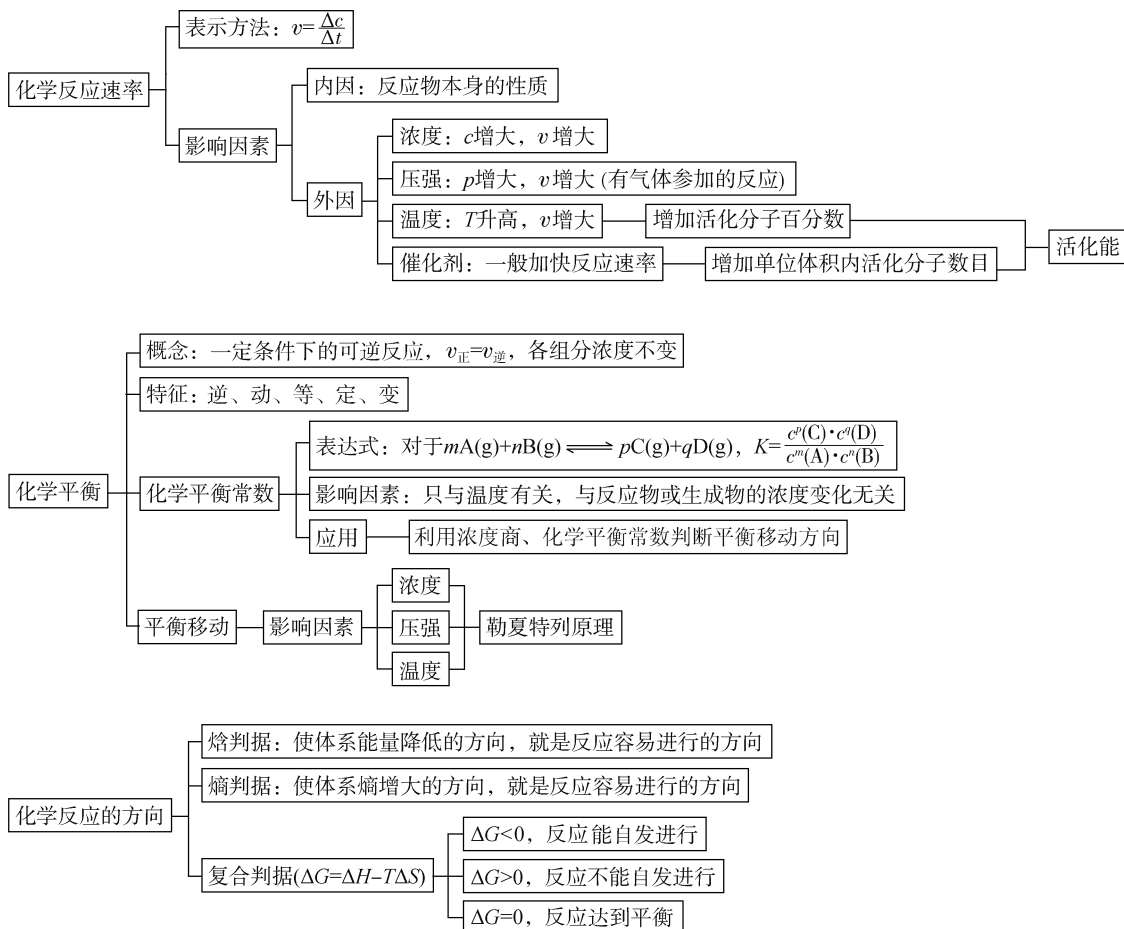
2. 化学反应的方向与限度

- (1) 认识化学平衡常数是表征反应限度的物理量,知道化学平衡常数的含义。
- (2) 了解浓度商和化学平衡常数的相对大小与反应方向间的联系。
- (3) 通过实验探究,了解浓度、压强、温度对化学平衡状态的影响。
- (4) 知道化学反应是有方向的,知道化学反应的方向与反应的焓变和熵变有关。

3. 化学反应的调控

- (1) 认识化学反应速率和化学平衡的综合调控在生产、生活和科学研究中的重要作用。
- (2) 知道催化剂可以改变反应历程,对调控化学反应速率具有重要意义。

知识网络





二、精讲精练

第一节 化学反应速率

第1课时 化学反应速率

自主预习



知新导学

1. 表示方法

通常用单位时间内反应物浓度的 减小 或生成物浓度的 增加 来表示。

2. 表达式及单位

$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$, 其常用单位为 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 等。

3. 规律

同一反应在同一时间内,用不同物质来表示的反应速率可能 不同,但反应速率的数值之比等于化学方程式中这些物质的 化学计量数 之比。

4. 测定

化学反应速率是可以通过 实验 测定的。人们常常利用 颜色 变化与 浓度 变化间的比例关系来测量反应速率。



小试牛刀

1. 下列关于化学反应速率的说法正确的是 (B)

- A. 因是同一反应,所以用不同物质表示化学反应速率时,所得数值是相同的
- B. 根据化学反应速率的大小可以知道化学反应进行的快慢
- C. 化学反应速率为“ $1 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ”表示的意思是 1 min 内,某物质的浓度为 $1 \text{ mol}/\text{L}$
- D. 化学反应速率是指一定时间内任何一种反应物浓度的减小或者任何一种生成物浓度的增加

【解析】A. 同一反应,用不同物质表示化学反应速率时,数值比值等于这些物质在化学方程式中的化学计量数之比,则不一定相同,A 错误;B. 化学反应速率的大小可以体现化学反应进行的快慢,即根据化学反应速率的大小可以知道化学反应进行的快慢,B 正确;C. 化学反应速率为“ $1 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ”表示的意思是 1 min 内,某物质的浓度变化量为 $1 \text{ mol}/\text{L}$,C 错误;D. 化学反应速率不能用固体物质单位时间内浓度的变化量表示,D 错误。

2. 已知 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,若反应速率分别用 $v(\text{H}_2\text{S})$ 、 $v(\text{O}_2)$ 、 $v(\text{SO}_2)$ 、 $v(\text{H}_2\text{O})$ 表示,则正确的关系式为 (B)

A. $2v(\text{H}_2\text{S}) = 3v(\text{O}_2)$

B. $2v(\text{O}_2) = 3v(\text{SO}_2)$

C. $3v(\text{O}_2) = 2v(\text{SO}_2)$

D. $3v(\text{O}_2) = 2v(\text{H}_2\text{O})$

【解析】各物质的化学反应速率之比等于其化学计量数之比,由化学方程式可知, $v(\text{H}_2\text{S}) : v(\text{O}_2) : v(\text{SO}_2) : v(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 3 : 2 : 2$,故 $3v(\text{H}_2\text{S}) = 2v(\text{O}_2) = 3v(\text{SO}_2) = 3v(\text{H}_2\text{O})$,B 正确。

3. 在一定条件下,反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 在 10 L 恒容密闭容器中进行,测得 2 min 内, H_2 的物质的量由 20 mol 减少到 8 mol,则 2 min 内 H_2 的化学反应速率为 (D)

A. $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

B. $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

C. $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

D. $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

【解析】由题可知, H_2 的物质的量在 2 min 内减少了 12 mol,

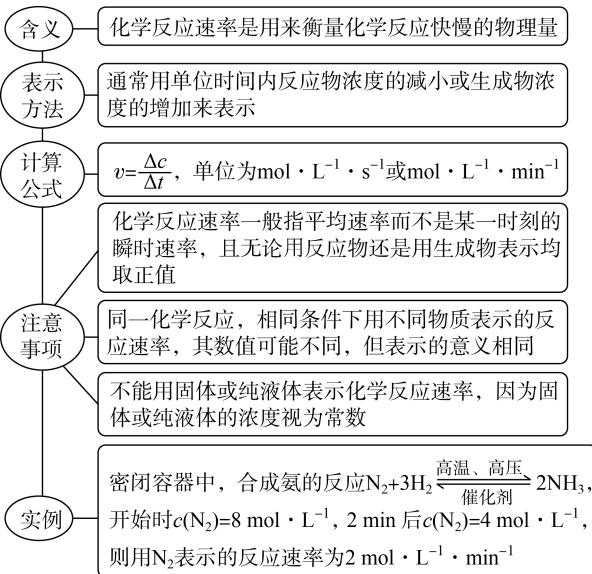
容器的体积为 10 L,所以 $v(\text{H}_2) = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{V \times \Delta t} = \frac{12 \text{ mol}}{10 \text{ L} \times 2 \text{ min}} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,D 正确。

互动课堂



合作探究

探究1 化学反应速率的概念



【例1】在 2 L 的密闭容器中,发生以下反应: $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 。若最初加入的 A 和 B 都是 3 mol,

10 s 后 A 的物质的量为 0.6 mol, 则在这 10 s 内, A 的平均反应速率是 ()

- A. $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ B. $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
C. $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ D. $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

【答案】D

【解析】10 s 内, A 的物质的量变化量 $\Delta n(\text{A}) = 3 \text{ mol} -$

$$0.6 \text{ mol} = 2.4 \text{ mol}, \text{A 的平均反应速率 } v(\text{A}) = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{2.4 \text{ mol}}{10 \text{ s}} = 0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \text{答案为 D.}$$

【点睛】计算反应速率时, 我们往往容易忽略容器的体积, 特别是给出的是物质的量的变化量时, 一定要先转化为物质的量浓度的变化量, 再进行计算。

【变式训练 1】已知反应 $4\text{A}(\text{s}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$, 经 2 min, B 的浓度减少 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对此反应速率的表示正确的是 ()

- A. 在 2 min 内的反应速率, 用 C 表示是 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
B. 用 A 表示的反应速率是 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
C. 分别用 B、C、D 表示反应速率, 其比值是 3 : 2 : 1
D. 在 2 min 末的反应速率, 用 B 表示是 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

【解析】A. 2 min 内 $\Delta c(\text{C}) = \frac{2}{3} \Delta c(\text{B}) = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 2 min 内的 $v(\text{C}) = \frac{0.4 \text{ mol/L}}{2 \text{ min}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, A 错误; B. 物质 A 是固体, 浓度不变, 不能用 A 表示该反应的反应速率, B 错误; C. 用不同物质表示的反应速率之比等于其化学计量数之比, 则 $v(\text{B}) : v(\text{C}) : v(\text{D}) = 3 : 2 : 1$, C 正确; D. 2 min 末的反应速率为瞬时速率, 而 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 是在 2 min 内的平均反应速率, D 错误。

探究 2 化学反应速率的大小比较

1. “一看”: 看化学反应速率的单位是否一致, 若不一致, 需转化为同一单位。

2. “二化”: 将不同物质的化学反应速率转化为同一物质的化学反应速率, 或将不同物质的化学反应速率分别除以相应物质的化学计量数。

3. “三比较”: 标准统一后比较数值大小, 数值越大, 反应速率越大。例如, 反应 $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C}$, 不同条件下其反应速率分别用 $v(\text{A})$ 与 $v(\text{B})$ 表示, 要比较其反应速率的大小, 需比较 $\frac{v(\text{A})}{a}$ 与 $\frac{v(\text{B})}{b}$ 的大小, 若 $\frac{v(\text{A})}{a} > \frac{v(\text{B})}{b}$, 则 A 表示的反应速率比 B 表示的反应速率大。

【例 2】已知反应 $2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_2 = \text{CH}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在不同条件下的化学反应速率如下, 其中表示反应速率最快的是 ()

- A. $v(\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
B. $v(\text{H}_2) = 4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
C. $v(\text{CH}_2 = \text{CH}_2) = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
D. $v(\text{CO}) = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

【答案】B

【解析】A. $v(\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; B. $v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} v(\text{H}_2) = 2.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; C. $v(\text{H}_2\text{O}) = 2v(\text{CH}_2 = \text{CH}_2) = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; D. $v(\text{H}_2\text{O}) = v(\text{CO}) = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。故表示反应速率最快的是 B。

【点睛】由于同一化学反应的反应速率用不同物质表示时数值可能不同, 所以比较反应的快慢不能只看数值的大小, 而要进行一定的转化。要注意两点: ①看单位是否统一, 若不统一, 换算成相同的单位; ②先换算成同一物质表示的速率, 再比较数值的大小。

【变式训练 2】在四个不同容器中, 采取不同条件进行合成氨的反应, 其中生成氨的速率最慢的是 ()

- A. $v(\text{N}_2) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
B. $v(\text{H}_2) = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
C. $v(\text{NH}_3) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
D. $v(\text{H}_2) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

【解析】同一化学反应中, 同一时间段内, 各物质的反应速率之比等于其化学计量数之比, 先把不同物质的反应速率换算成同一物质的反应速率, 再进行比较, 从而确定选项, 注意单位是否相同。发生反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, 不同物质表示的反应速率之比等于其化学计量数之比, 故不同物质表示的速率与其化学计量数的比值越大, 表示的反应速率越快。A. $v(\text{N}_2) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; B. $v(\text{N}_2) = \frac{v(\text{H}_2)}{3} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; C. $v(\text{N}_2) = \frac{v(\text{NH}_3)}{2} = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; D. $v(\text{N}_2) = \frac{v(\text{H}_2)}{3} = \frac{6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{3} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 综上所述, 各选项中的反应速率 $\text{A} > \text{D} > \text{B} > \text{C}$, 故选 C。

探究 3 化学反应速率的计算

1. 公式法

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

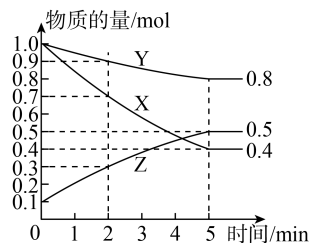
2. “三段式”法

(1) 计算步骤: 写出化学方程式, 列出各反应物和生成物的起始量、转化量、某时刻量, 再根据变化量之比等于化学计量数之比, 列出关系式计算。

(2) 计算模式

	$m\text{A}$	$+ n\text{B}$	$\rightleftharpoons p\text{C}$
起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	a	b	c
转化浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	x	$\frac{nx}{m}$	$\frac{px}{m}$
$t \text{ min}$ 末浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$a - x$	$b - \frac{nx}{m}$	$c + \frac{px}{m}$
$v(\text{A}) = \frac{x}{t}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$		
$v(\text{B}) = \frac{nx}{mt}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$		
$v(\text{C}) = \frac{px}{mt}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$		

【例3】某温度下在4 L密闭容器中,X、Y、Z三种气态物质的物质的量随时间变化的曲线如图。



(1)该反应的化学方程式是_____。

(2)从反应开始到5 min时,用Z表示的反应速率为_____。

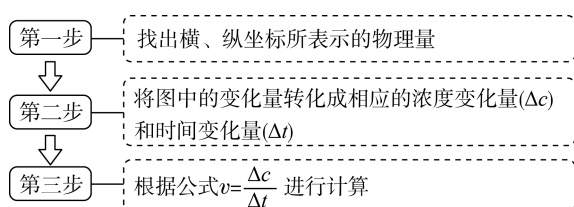
【答案】(1) $3X(g)+Y(g)\rightleftharpoons 2Z(g)$

(2) $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

【解析】(1)由物质的量随时间变化的曲线可知,从反应开始到5 min时,Y减少的量为 $1.0\text{ mol}-0.8\text{ mol}=0.2\text{ mol}$,X减少的量为 $1.0\text{ mol}-0.4\text{ mol}=0.6\text{ mol}$,Z增加的量为 $0.5\text{ mol}-0.1\text{ mol}=0.4\text{ mol}$,X、Y、Z三者的变化的量之比为 $0.6:0.2:0.4=3:1:2$,因此该反应的化学方程式为 $3X(g)+Y(g)\rightleftharpoons 2Z(g)$ 。

(2)由图可知,0~5 min内,Z变化的物质的量为 $0.5\text{ mol}-0.1\text{ mol}=0.4\text{ mol}$,则这段时间内用Z表示的反应速率 $v(Z)=\frac{0.4\text{ mol}}{4\text{ L}\times 5\text{ min}}=0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

【点睛】依据图像求反应速率的步骤



【变式训练3】将等物质的量的A、B两种气体混合于2 L密闭容器中发生如下反应: $3A(g)+B(g)\rightleftharpoons xC(g)+2D(g)$ 。5 min后,测得D的浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(A):c(B)=3:5$, $v(C)=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。则下列说法不正确的是 (D)

- A. 5 min后,A的浓度为 $0.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 B. 反应开始前容器中A、B的物质的量为3 mol
 C. B的平均反应速率为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
 D. $x=3$

【解析】根据题意可知, $\Delta n(C)=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\times 5\text{ min}\times 2\text{ L}=1\text{ mol}$, $\Delta n(D)=0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 2\text{ L}=1\text{ mol}$ 。设起始投入的A、B的物质的量为a mol,根据反应的化学方程式进行计算,如下:



起始量/mol	a	a	0	0
转化量/mol	1.5	0.5	1	1
5 min末的量/mol	a-1.5	a-0.5	1	1

则有 $\frac{a-1.5}{a-0.5}=\frac{3}{5}$,解得 $a=3$ 。A. 5 min后,由分析可知,A的

浓度为 $\frac{a-1.5}{2\text{ L}}=\frac{3-1.5}{2\text{ L}}=0.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,A正

确;B.由分析可知,反应开始前容器中A、B的物质的量为3 mol,B正确;C.由分析可知,B的平均反应速率为 $v(B)=\frac{\Delta c}{\Delta t}=\frac{\Delta n}{V\times\Delta t}=\frac{0.5\text{ mol}}{2\text{ L}\times 5\text{ min}}=0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,C正确;

D.由分析可知, $\frac{x}{2}=1:1$,即得 $x=2$,D错误。

随堂小练

1.反应 $2\text{SO}_2+\text{O}_2\rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 经一段时间后, SO_3 的浓度增加了 0.4 mol/L ,在这段时间内,用 O_2 表示的反应速率为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,则这段时间为 (C)

- A. 0.1 s
 B. 2.5 s
 C. 5 s
 D. 10 s

【解析】根据反应的化学方程式 $2\text{SO}_2+\text{O}_2\rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 可知,一段时间后 SO_3 的浓度增加了 0.4 mol/L ,那么 O_2 的浓度必然减少了 0.2 mol/L ,再根据 $v(\text{O}_2)=\frac{0.2\text{ mol/L}}{\Delta t}=0.04\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$,可得 $\Delta t=5\text{ s}$,C正确。

2. CO_2 是用途非常广泛的化工基础原料,常用来生产甲醇,反应的化学方程式为 $\text{CO}_2(g)+3\text{H}_2(g)\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(g)+\text{H}_2\text{O}(g)$ 。下列反应速率关系正确的是 (C)

- A. $v(\text{CO}_2)=2v(\text{H}_2\text{O})$
 B. $2v(\text{CO}_2)=v(\text{CH}_3\text{OH})$
 C. $3v(\text{CH}_3\text{OH})=v(\text{H}_2)$
 D. $2v(\text{CO}_2)=3v(\text{H}_2)$

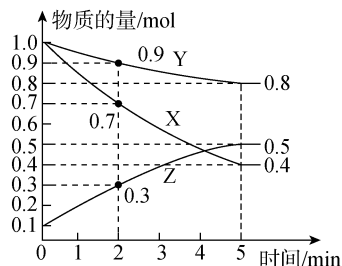
【解析】A. $v(\text{CO}_2)=v(\text{H}_2\text{O})$,A错误;B. $v(\text{CO}_2)=v(\text{CH}_3\text{OH})$,B错误;C. $3v(\text{CH}_3\text{OH})=v(\text{H}_2)$,C正确;D. $3v(\text{CO}_2)=v(\text{H}_2)$,D错误。

3.对反应 $A(s)+3B(g)\rightleftharpoons 2C(g)+D(g)$ 来说,下列反应速率最快的是 (D)

- A. $v(A)=0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
 B. $v(B)=0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
 C. $v(C)=1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
 D. $v(D)=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

【解析】以D为基准,根据化学反应速率之比等于化学计量数之比进行分析。A.因为A的状态是固态,浓度视为常数,不能表示化学反应速率;B. $v(D)=\frac{1}{3}v(B)=0.2\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$;C. $v(D)=\frac{1}{2}v(C)=0.5\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$;D. $v(D)=0.01\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})=0.6\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 。故表示反应速率最快的是选项D。

4.某温度时,在2 L恒容容器中X、Y、Z三种物质物质的量随时间变化的曲线如图所示。



(1)由图中的数据分析,该反应的化学方程式为 $3X+Y \rightleftharpoons 2Z$ 。

(2)反应开始至 2 min 时, Z 的平均反应速率为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3)5 min 后 Z 的生成速率 等于 (填“大于”“小于”或“等于”)5 min 末 Z 的生成速率。

(4)5 min 时 X 的转化率为 60%。

(5)5 min 时容器内的压强与反应前容器内的压强之比是 17:21。

【解析】(1)由图像可以看出,反应中 X、Y 的物质的量减小,Z 的物质的量增加,则 X、Y 为反应物,Z 为生成物,且 $\Delta n(X) : \Delta n(Y) : \Delta n(Z) = 0.6 \text{ mol} : 0.2 \text{ mol} : 0.4 \text{ mol} = 3 : 1 : 2$, 则反应的化学方程式为 $3X+Y \rightleftharpoons 2Z$ 。

(2)反应开始至 2 min 时,Z 的平均反应速率 $v = \frac{\Delta n}{V \times \Delta t} = \frac{0.3 \text{ mol} - 0.1 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 2 \text{ min}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3)5 min 时,化学反应达到了平衡状态,正、逆反应速率相等,5 min 后 Z 的生成速率等于 5 min 末 Z 的生成速率。

(4)5 min 时,X 的转化量为 $1.0 \text{ mol} - 0.4 \text{ mol} = 0.6 \text{ mol}$,转化率为 $\frac{0.6 \text{ mol}}{1.0 \text{ mol}} \times 100\% = 60\%$ 。

(5)5 min 时,容器内气体总物质的量为 $0.4 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} + 0.8 \text{ mol} = 1.7 \text{ mol}$,反应前容器内气体总物质的量为 $1.0 \text{ mol} + 1.0 \text{ mol} + 0.1 \text{ mol} = 2.1 \text{ mol}$,恒温恒容条件下,混合气体的压强之比等于物质的量之比,5 min 时容器内的压强与反应前容器内的压强之比是 $\frac{1.7 \text{ mol}}{2.1 \text{ mol}} = \frac{17}{21}$ 。



温馨提示:请自主完成课后作业(四)

课后作业·单独成册



第2课时 影响化学反应速率的因素

自主预习



知新导学

1. 决定因素(内因): 反应物的组成、结构和性质 (决定因素)。

2. 条件因素(外因)(一般情况下)

(1) 当其他条件相同时,增大反应物浓度,化学反应速率 增大;降低反应物浓度,化学反应速率 减小。

(2) 当其他条件相同时,压强越大,化学反应速率越 大;压强越小,化学反应速率越 小。

(3) 当其他条件相同时,升高温度,化学反应速率 增大;降低温度,化学反应速率 减小。

(4) 催化剂可以 改变 化学反应速率。



小试牛刀

1. 在日常生活中,下列做法与化学反应速率有关的是 (C)

- A. 提倡使用公筷聚餐 B. 经常用肥皂洗手
C. 将食品储存于冰箱中 D. 鼓励使用共享单车

【解析】A. 提倡使用公筷聚餐,防止交叉传染,与化学反应速率无关,A 错误;B. 经常用肥皂洗手,为了杀菌,与化学反应速率无关,B 错误;C. 将食品储存于冰箱中,降低温度,使食品氧化速率变慢,使食品保存的时间变长,与化学反应速率有关,C 正确;D. 鼓励使用共享单车,节能环保,与化学反应速率无关,D 错误。

2. 已知反应 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$,下列措施不能加快该反应的速率的是 (C)

- A. 升高温度 B. 加入少量 MnO_2 固体
C. 加水稀释 D. 加入几滴 FeCl_3 溶液

【解析】C. 加水稀释会降低反应物的浓度,化学反应速率将降低,C 符合题意。

3. 在恒容密闭容器中充入一定量的 CO 和 H_2 来合成 CH_3OH ,其化学方程式为 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。下列说法错误的是 (A)

- A. 升高温度,正反应速率减小,逆反应速率增大
B. 向容器中充入稀有气体,反应速率不变
C. H_2 、 CO 、 CH_3OH 的反应速率之比为 2 : 1 : 1
D. 加入高效催化剂,正、逆反应速率都会增大

【解析】A. 升高温度,正反应速率和逆反应速率都增大,A 错误;B. 向恒容密闭容器中充入惰性气体,容器体积不变,反应物气体和生成物气体的浓度都不变,反应速率不变,B 正确;C. 由反应的化学方程式 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 可知, H_2 、 CO 、 CH_3OH 的反应速率之比等于化学计量数之比,为 2 : 1 : 1,C 正确;D. 加入高效催化剂,正、逆反应速率都会同等程度地增大,D 正确。

互动课堂



合作探究

探究1 化学反应速率的影响因素

影响因素		影响结果(其他条件不变)
浓度	固体或纯液体	浓度为常数,增加反应物的量,反应速率不变(固体物质的表面积影响反应速率)
	气体或溶液	增大反应物的浓度,反应速率增大
温度	升温	对可逆反应,正、逆反应速率均增大,但吸热反应速率增大的程度大于放热反应速率增大的程度
	降温	对可逆反应,正、逆反应速率均减小,但吸热反应速率减小的程度大于放热反应速率减小的程度
催化剂	使用催化剂能同时同等程度地改变正、逆反应的速率	
压强	加压(缩小体积)	对有气体参加的反应,正、逆反应速率均增大,气体体积缩小方向反应速率增大的程度大于气体体积增大方向反应速率增大的程度
	减压(增大体积)	对有气体参加的反应,正、逆反应速率均减小,气体体积缩小方向反应速率减小的程度大于气体体积增大方向反应速率减小的程度
	恒容通稀有气体	由于没有改变反应物的浓度,所以不影响化学反应速率
	恒压通稀有气体	容器的体积增大,反应物的浓度减小,化学反应速率减小

【例 1】反应 $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{高温}} \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ 在一容积可变的密闭容器中进行,回答下列问题:

(1)增加 Fe 的量,其反应速率_____ (填“增大”“不变”或“减小”,下同)。

(2)将容器的容积缩小一半,其反应速率_____。

(3)保持容积不变,充入 N_2 使体系压强增大,其反应速率_____。

(4)保持压强不变,充入 N_2 使容器的容积增大,其反应速率_____。

【答案】(1)不变 (2)增大 (3)不变 (4)减小

【解析】(1)由于 Fe 是固体,改变 Fe 的量,反应物浓度不变,故反应速率不变。(2)将容器的容积缩小一半,则反应物浓度增大,故反应速率增大。(3)保持容器容积不变,充入 N_2 ,反应物浓度不变,故反应速率不变。(4)保持容器内压强不变,充入 N_2 相当于减小压强,即反应物和生成物浓度均减小,故反应速率减小。

【点睛】压强对化学反应速率的影响

(1)恒温时:体积缩小 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 压强增大 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 各反应物浓度增大 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 各反应物反应速率增大。

(2)恒温恒容时:

①充入气体反应物 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 总压强增大 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 各反应物浓度增大 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 各反应物反应速率增大;

②充入稀有气体 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 总压强增大,但各气体分压不变 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 各反应物浓度不变 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 化学反应速率不变。

(3)恒温恒压时:充入稀有气体 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 体积增大 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 各反应物浓度减小 $\xrightarrow{\text{引起}}$ 化学反应速率减小。

总之,压强改变对化学反应速率产生影响是因为压强改变会引起浓度变化。

【变式训练 1】对于反应 $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$,在密闭容器中进行,下列条件能加快反应速率的是 (A)

- A. 缩小体积使压强增大
- B. 降低体系温度
- C. 使体积不变,充入稀有气体
- D. 使总压强不变,充入稀有气体

【解析】A. 缩小体积,相当于反应物的浓度增大,能使反应速率加快, A 正确; B. 降低温度,反应速率减慢, B 错误; C. 若使体积不变,充入稀有气体,反应物的浓度不变,反应速率不变, C 错误; D. 若使总压强不变,充入稀有气体,要使体积扩大才能保证压强不变,相当于反应物的浓度减小,反应速率减慢, D 错误。

探究 2 化学反应速率的测定

1. 测定原理

任何一种与物质浓度有关的可观测量都可以加以利用。

2. 可测定的具体物理量

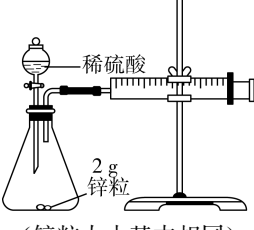
气体体积、体系压强、颜色深浅、光的吸收、导电能力等。

3. 测定方法

主要有量气法、比色法、电导法。在溶液中,当反应物或生成物本身有比较明显的颜色时,常常利用颜色深浅和显色物质浓度的正比关系来跟踪反应的过程和测量化学反应速率。

4. 实例

测定相同质量的锌与不同浓度稀硫酸溶液的反应速率。

 (锌粒大小基本相同)	加入稀硫酸的浓度	收集同体积 H_2 的时间	反应速率
	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	长	慢
	$4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	短	快

结论: $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液比 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液与锌反应的速率更快

【例 2】化学反应速率和限度与生产、生活密切相关。

(1)某学生为了探究锌与稀盐酸反应过程中的速率变化,在 400 mL 稀盐酸中加入足量的锌粉,用排水集气法收集反应放出的氢气,实验记录如下(累计值):

时间/min	1	2	3	4	5
氢气体积/mL(标准状况)	100	240	464	576	620

①反应速率最大的时间段为_____ (填“0~1”“1~2”“2~3”“3~4”或“4~5”)min,原因是_____。

②求 3~4 min 时间段以稀盐酸的浓度变化来表示的该反应的速率:_____ (设溶液体积不变)。

(2)为控制反应速率,防止反应过快进行难以测量氢气的体积,另一学生事先在稀盐酸中加入等体积的下列溶液以减慢反应速率,你认为不可行的是_____ (填字母)。

- A. 蒸馏水
- B. KCl 溶液
- C. KNO_3 溶液
- D. CuSO_4 溶液

【答案】(1)①2~3 此时温度高且稀盐酸浓度较大,所以反应速率较大 ② $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (2)CD

【解析】(1)①相同条件下,反应速率越大,相同时间内收集的气体越多,由表中数据可知,反应速率最大的时间段是 2~3 min,原因是温度越高,反应速率越大,且此时稀盐酸浓度较大;②3~4 min 时间段,收集的氢气体积 $V(\text{H}_2) = (576 - 464) \text{ mL} = 112 \text{ mL}$, $n(\text{H}_2) = \frac{0.112 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 0.005 \text{ mol}$,根据氢气和 HCl 反应的关系式得消耗的 $n(\text{HCl}) = 2n(\text{H}_2) = 2 \times 0.005 \text{ mol} =$

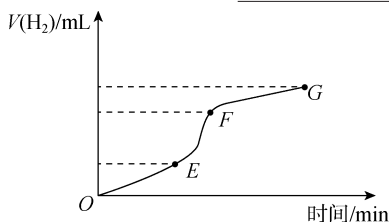
$\frac{0.01 \text{ mol}}{0.4 \text{ L}} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2)A. 加入蒸馏水, H^+ 浓度减小,反应速率减小且不减少产生氢气的量, A 可行; B. 加入 KCl 溶液, H^+ 浓度减小,反应速率减小且不减少产生氢气的量, B 可行; C. 加入 KNO_3 溶液, H^+ 浓度减小,因酸性溶液中有 NO_3^- ,具有强氧化性,与 Zn 反应无氢气生成, C 不可行; D. 加入 CuSO_4 溶液, Zn 置换出 Cu,形成 Zn-Cu 原电池,加快反应速率, D 不可行。

点睛 进行化学反应速率测定实验的关键是在只改变一种变量的基础上,利用某种现象来判断化学反应速率,本题就是根据单位时间内产生氢气的量来判断化学反应速率的。

【变式训练 2】用纯净的锌粒与 100 mL 2 mol/L 稀盐酸反应制取氢气,请回答:

(1)实验过程如图所示,图中 **EF** 段化学反应速率最快。若经过 10 min 的反应时间共消耗锌 0.65 g(忽略溶液体积的变化),则用稀盐酸表示的反应速率为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。



(2)为了加快上述反应的速率,欲向溶液中加入少量下列物质,你认为可行的是 **BD** (填字母)。

- A. 蒸馏水 B. 氯化铜固体
C. 氯化钠溶液 D. 浓盐酸

【解析】(1)根据图像斜率可判断反应速率的大小,斜率越大,反应速率越快,所以是 **EF** 段反应速率最快;0.65 g Zn 的物质的量 $= \frac{0.65 \text{ g}}{65 \text{ g/mol}} = 0.01 \text{ mol}$,根据锌与稀盐酸反应的化学方程式可知,消耗稀盐酸的物质的量为 0.02 mol,稀盐酸浓度变化量为 $\frac{0.02 \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol/L}$,故 $v(\text{HCl}) = \frac{0.2 \text{ mol/L}}{10 \text{ min}} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2)A. 加蒸馏水,稀盐酸浓度变小,反应速率减小,A 不符合题意;B. 加氯化铜固体,锌把铜置换出来,铜、锌和稀盐酸构成原电池,反应速率加快,B 符合题意;C. 加氯化钠溶液,溶液体积增大,稀盐酸浓度降低,反应速率减小,C 不符合题意;D. 加浓盐酸,稀盐酸浓度增大,反应速率加快,D 符合题意。

随堂小练

1. 下列生产、生活中的实例需要增大化学反应速率的是 (**D**)
A. 铁桥生锈 B. 牛奶变质
C. 塑料老化 D. 高炉炼铁

【解析】A. 铁桥生锈是金属的腐蚀,在生活中要减少金属的腐蚀,A 不符合题意;B. 牛奶变质影响人类身体健康,应降低反应速率,B 不符合题意;C. 塑料老化消耗人类生活中使用的塑料产品,应降低反应速率,C 不符合题意;D. 高炉炼铁即为工业炼铁,需要增大反应速率,D 符合题意。

2. 一定条件下存在反应 $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。在测定 $\text{C}(\text{g})$ 的相对分子质量时,下列条件中,测定结果误差最大的是 (**A**)

- A. 温度 130 °C、压强 50 kPa
B. 温度 0 °C、压强 50 kPa
C. 温度 130 °C、压强 150 kPa
D. 温度 0 °C、压强 150 kPa

【解析】测定 $\text{C}(\text{g})$ 的相对分子质量,要使测定结果误差最大,则应该使混合气体中 $\text{C}(\text{g})$ 的含量越少越好,为了实现该目的,应该改变条件使平衡尽可能地逆向移动。该反应是一个

反应前后气体分子数减小的放热反应,可以通过减小压强、升高温度使平衡逆向移动,则选项中,温度高的为 130 °C,压强低的为 50 kPa,A 正确。

3. 下列实验方案,不能达到相应实验目的的是 (**B**)

探究 H_2SO_4 溶液浓度对
化学反应速率的影响
A

比较 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 对
 H_2O_2 分解速率的影响
B

定量测量化学反应速率
C

探究反应中的热量变化
D

【解析】A. 两支试管中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度相等, H_2SO_4 溶液浓度不同,可以探究 H_2SO_4 溶液浓度对化学反应速率的影响,A 正确;B. 滴加的 CuSO_4 溶液和 FeCl_3 溶液都是两滴,但是没有说明 CuSO_4 溶液和 FeCl_3 溶液的浓度是否相等,不能控制 CuSO_4 和 FeCl_3 的物质的量相等,B 错误;C. 通过单位时间内注射器中气体体积增加的多少,可以定量测量化学反应速率,C 正确;D. 通过温度计示数的变化,可以探究反应中的热量变化,D 正确。

4. 对于反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$,当其他条件不变,只改变一个反应条件时,将生成 SO_3 的速率的变化填入表格(填写“增大”“减小”或“不变”)。

编号	改变的条件	生成 SO_3 的速率
①	升高温度	增大
②	降低温度	减小
③	增大 O_2 的浓度	增大
④	使用 V_2O_5 作催化剂	增大

【解析】影响反应速率的因素有温度、浓度、催化剂、压强、反应物之间的接触面积等。一般情况下,升高温度、增大浓度、使用催化剂等均可以使反应速率加快,降低温度、减小浓度等会使反应速率减慢。①升高温度,化学反应速率增大;②降低温度,化学反应速率减小;③增大反应物 O_2 的浓度,化学反应速率增大;④使用 V_2O_5 作催化剂,化学反应速率增大。

温馨提示:请自主完成课后作业(五)

课后作业·单独成册

第3课时 活化能

自主预习

知新导学

1. 基元反应

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

(2) 反应历程: 先后进行的基元反应反映了 反应历程, 又称 反应机理。

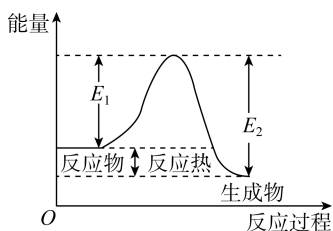
2. 活化分子、活化能、有效碰撞

(1) 有效碰撞: 能够 发生化学反应 的碰撞叫做有效碰撞。

(2) 活化分子: 发生 有效碰撞 的分子必须具有足够的能量, 这种分子叫做活化分子。

(3) 活化能: 活化分子具有的平均能量与反应物分子具有的平均能量 之差, 叫做反应的 活化能。

(4) 活化能与反应热的关系



如上图所示, E_1 表示反应的 活化能, E_2 表示活化分子变成生成物分子 放出的能量, $E_1 - E_2$ 表示 反应热。



小试牛刀

1. 下列说法正确的是

(B)

- A. 活化分子间发生的所有碰撞均为有效碰撞
- B. 升高温度, 增大了活化分子百分数
- C. 使用催化剂, 能降低反应的反应热
- D. 对于气体反应, 增大压强能提高活化分子总数

【解析】A. 能够发生化学反应的碰撞才是有效碰撞, 有效碰撞要求反应物分子必须具有一定的能量且碰撞时还要有合适的取向, 而活化分子只是具备了一定的能量, A 项错误; B. 升高温度, 所有反应物分子的能量都会提高, 使一部分原来能量较低的分子变成活化分子, 活化分子数增多, 而反应物分子总数不变, 则活化分子百分数增大, B 项正确; C. 催化剂通过降低反应的活化能来提高化学反应速率, C 项错误; D. 增大压强不能改变活化分子总数, 但是压缩体积使体系压强增大, 可以增大单位体积内活化分子数, 活化分子的浓度增大, D 项错误。

2. 汽车尾气无害化处理的反应为 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。下列说法不正确的是

(D)

- A. 升高温度, 活化分子百分数增大, 正、逆反应速率都加快

- B. 使用催化剂, 活化分子百分数增大, 正、逆反应速率都加快
- C. 使用催化剂可以降低反应的活化能
- D. 升高温度, 上述反应的反应热会增大

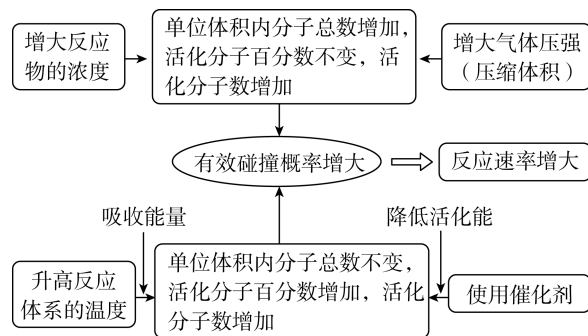
【解析】A. 升高温度, 非活化分子吸收能量后成为活化分子, 使活化分子百分数增大, 正、逆反应速率都加快, A 正确; B. 催化剂可以降低反应的活化能, 从而使活化分子百分数增大, 正、逆反应速率都加快, B 正确; C. 催化剂可以改变反应的反应历程, 降低反应的活化能, 增大反应速率, C 正确; D. 反应热与反应物和生成物的总能量的相对大小有关, 与温度无关, D 错误。

互动课堂



合作探究

探究1 活化分子、有效碰撞与反应速率的关系



【例1】一定能增加反应物分子中活化分子的百分数的是

()

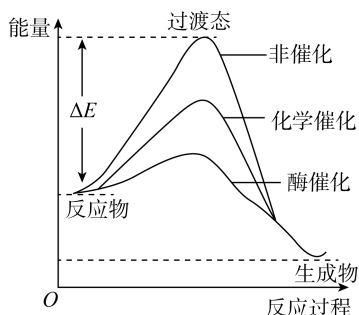
- A. 降低温度
- B. 增大压强
- C. 使用催化剂
- D. 增大浓度

【答案】C

【解析】A. 降低温度, 体系内活化分子数减少, 而分子总数不变, 则反应物分子中活化分子的百分数减小, A 项不选。B. 若是通过压缩容器体积而增大压强, 不会改变反应物分子总数和活化分子数, 反应物分子中活化分子的百分数不变; 若是通过增大反应物浓度而增大压强, 体系内分子数和活化分子数都增加, 但反应物分子中活化分子的百分数不变, B 项不选。C. 催化剂能够降低反应的活化能, 加入催化剂后, 反应物的总分子数不变, 活化分子数增加, 反应物分子中活化分子的百分数将增大, C 项选。D. 增大浓度将使活化分子数和分子数都增加, 而反应物分子中活化分子的百分数不变, D 项不选。

【点睛】影响化学反应速率的因素有温度、压强、浓度、催化剂等, 其中温度和催化剂能改变活化分子的百分数, 浓度和压强只能改变单位体积内的活化分子数。

【变式训练 1】某一化学反应在不同条件下的能量变化曲线如图所示。下列说法正确的是 (B)



- A. 化学催化比酶催化的效果好
- B. 使用催化剂可以增大反应物分子中活化分子的百分数
- C. 反应物的总能量低于生成物的总能量
- D. 使用不同催化剂可以改变反应的热效应

【解析】A. 从图中可以看出,化学催化的活化能比酶催化的活化能高,则酶催化效果好,A 不正确;B. 使用催化剂可以降低反应的活化能,从而增大单位体积内反应物分子中活化分子的数目,增大活化分子的百分数,B 正确;C. 从图中可以看出,反应物的总能量高于生成物的总能量,C 不正确;D. 使用不同催化剂可以改变反应的活化能,但不能改变反应物和生成物的能量,不能改变反应的热效应,D 不正确。

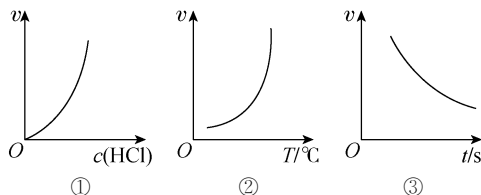
探究 2 化学反应速率的图像

1. 以化学反应 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 为例

(1) 其他条件一定,反应速率随着 $c(\text{HCl})$ 的增大而增大,如图①。

(2) 其他条件一定,反应速率随着温度的升高而增大,如图②。

(3) 随着反应时间的延长, $c(\text{HCl})$ 逐渐减小,化学反应速率逐渐减小,如图③。



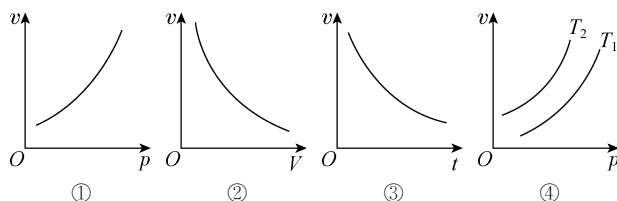
2. 以化学反应 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 3\text{S} \downarrow (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为例

(1) 其他条件一定,增大气态反应物的压强(缩小容器容积),反应速率随着压强的增大而增大,如图①。

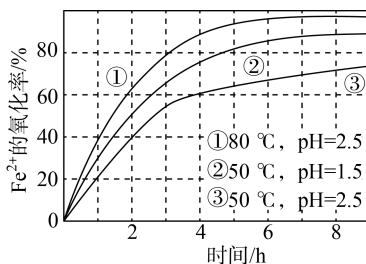
(2) 其他条件一定,减小气态反应物的压强(扩大容器容积),反应速率随着压强的减小而减小,如图②。

(3) 温度一定、容器的容积一定,随着时间的增加, SO_2 、 H_2S 物质的量逐渐减少,气体的压强逐渐减小,反应速率逐渐减小,如图③。

(4) 分别在较低温度 T_1 和较高温度 T_2 下反应,逐渐增大气态反应物的压强(缩小容器容积),反应速率随着压强的增大而增大,随着温度的升高而增大,如图④。



【例 2】在不同条件下,用 O_2 氧化一定浓度 FeCl_2 溶液的过程中所测得的实验数据如图所示。下列分析或推测不合理的是 ()



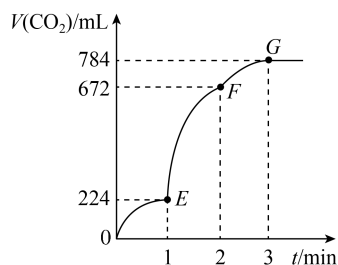
- A. 0~8 h 内, Fe^{2+} 的氧化率随时间延长而逐渐增大
- B. 由曲线②和③可知,pH 越大, Fe^{2+} 的氧化速率越快
- C. 由曲线①和③可知,温度越高, Fe^{2+} 的氧化速率越快
- D. 氧化过程的离子方程式为 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

【答案】B

【解析】A. 由题图中曲线可知,0~8 h 内,随着时间的延长, Fe^{2+} 的氧化率逐渐增大,A 正确,不符合题意;B. 由曲线②和③可知,当温度相同时,pH 越小, Fe^{2+} 的氧化率越大,相同时间内 Fe^{2+} 的氧化速率越快,B 错误,符合题意;C. 由曲线①和③可知,温度越高, Fe^{2+} 的氧化速率越快,C 正确,不符合题意;D. 氧化过程的离子方程式为 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$,D 正确,不符合题意。

【点睛】解答图像题,首先要看懂图(特别是纵坐标和横坐标的意义),然后依据化学反应速率的变化规律,进行综合分析、推理判断。分析时一般从以下几方面入手:①看清各坐标轴所代表的意义(速率—时间、转化率—时间等);②看清曲线的变化趋势(增大、减小、不变、先增大后减小等);③看清曲线上点的意义(起点、终点、交点、极值点、转折点等)。

【变式训练 2】在 1 L 密闭容器中,用足量的 CaCO_3 与 100 mL 稀盐酸反应制取 CO_2 ,反应生成 CO_2 的体积(标准状况下)随时间的变化关系如图所示。下列分析不正确的是 (C)



A. EF 段反应速率加快的主要原因是反应体系的温度上升

B. FG 段反应速率减慢的主要原因是稀盐酸的浓度不断减小

C. EF 段,用稀盐酸表示该反应的平均反应速率为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

D. 0~1 min、1~2 min、2~3 min 三段中,用 CO_2 表示的平均反应速率之比为 2:4:1

【解析】0~1 min 段反应开始持续进行,反应放热导致反应体系的温度上升,所以 EF 段反应速率加快,反应进行一段时间后,稀盐酸的浓度不断变小,所以 FG 段反应速率减慢,最后,G 点收集到的二氧化碳的体积最大。A. 反应放热导致反应体系的温度上升,所以 EF 段反应速率加快,A 正确;B. 反应

进行一段时间后,稀盐酸的浓度不断变小,所以FG段反应速率减慢,B正确;C. EF段产生的 $n(\text{CO}_2) = \frac{0.672 \text{ L} - 0.224 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 0.02 \text{ mol}$,由于反应中 $n(\text{HCl}) : n(\text{CO}_2) = 2 : 1$,所以该段消耗盐酸的物质的量 $n(\text{HCl}) = 0.04 \text{ mol}$,时间为 1 min ,所以用稀盐酸表示的EF段平均反应速率 $v(\text{HCl}) = \frac{0.04 \text{ mol}}{0.1 \text{ L} \cdot 1 \text{ min}} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,C错误;D. 由于时间都是 1 min ,所以三段的速率之比就等于产生 CO_2 的体积之比,即 $224 \text{ mL} : (672 - 224) \text{ mL} : (784 - 672) \text{ mL} = 2 : 4 : 1$,D正确。

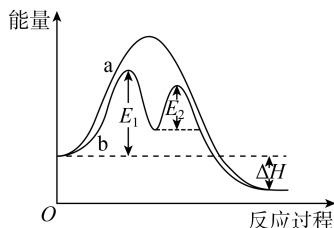
随堂小练

1. 下列说法正确的是 (B)

- A. 升高温度可降低化学反应的活化能,加快化学反应速率
- B. 反应物浓度增大,单位体积内活化分子数增多,有效碰撞的概率增加,反应速率增大
- C. 在相同温度下,两个相同的容器中分别充入相同物质的量的 Br_2 和 Cl_2 ,让它们与等量的氢气反应,反应速率相同
- D. 有气体参加的化学反应,若增大压强(即缩小反应容器的容积),可增加活化分子的百分数,从而使反应速率加快

【解析】A. 升高温度可加快化学反应速率,但不能降低化学反应的活化能,A不正确;B. 反应物浓度增大,单位体积活化分子数增多,有效碰撞的概率增加,单位时间内单位体积的空间内有效碰撞的次数增加,故反应速率增大,B正确;C. 在相同温度下,两个相同的容器中分别充入相同物质的量的 Br_2 和 Cl_2 ,由于两者的氧化性不同,氧化性强的化学反应速率快,因此,它们与等量的氢气反应的化学反应速率不相同,C不正确;D. 有气体参加的化学反应,若增大压强(即缩小反应容器的容积),可增加单位体积的空间内活化分子的数目,单位时间内单位体积的空间内有效碰撞的次数增加,从而使反应速率加快,但活化分子的百分数不变,D不正确。

2. 某反应过程能量变化如图所示,下列说法正确的是 (D)



- A. 该反应为放热反应, $\Delta H = E_1 - E_2$
- B. 有催化剂条件下,反应的活化能等于 $E_1 + E_2$
- C. 使用催化剂后,整个反应的速率快慢由 E_2 对应反应决定
- D. 曲线b说明催化剂参与反应过程,降低反应的活化能

【解析】A. 由图可知,反应物总能量高于生成物总能量,故该反应为放热反应, E_1 表示有催化剂条件下第一阶段反应的

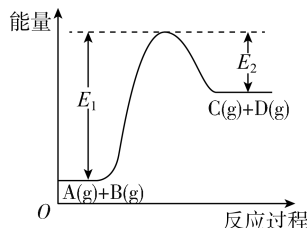
活化能, E_2 表示有催化剂条件下第二阶段反应的活化能,其热效应不是 $E_1 - E_2$,A不符合题意;B. 有催化剂条件下,反应的活化能应为能量较高的 E_1 ,B不符合题意;C. 因 $E_1 > E_2$,故使用催化剂后,整个反应的速率快慢由 E_1 对应的反应决定,C不符合题意;D. 催化剂能够降低化学反应的活化能,故曲线b说明催化剂参与反应过程,降低反应的活化能,D符合题意。

3. (双选)下列说法正确的是 (BD)

- A. 活化分子发生的碰撞均为有效碰撞
- B. 改变温度、使用催化剂,均是因为改变了活化分子百分数而影响反应速率
- C. 对于 $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$,升温能加快正反应速率,降低逆反应速率
- D. 催化剂能改变反应历程,降低反应的活化能,从而改变反应速率

【解析】活化分子间发生的碰撞不一定是有效碰撞,A项错误;改变温度、使用催化剂,能通过改变活化分子百分数来影响反应速率,B项正确;升高温度,正、逆反应速率均加快,C项错误;使用催化剂能改变反应历程,降低反应的活化能,从而加快反应速率,D项正确。

4. 已知某反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$,反应过程中的能量变化如图所示,回答下列问题。



(1) 该反应是 吸热 (填“吸热”或“放热”)反应, 1 mol 气体A和 1 mol 气体B具有的总能量比 1 mol 气体C和 1 mol 气体D具有的总能量 低 (填“高”或“低”)。

(2) 若在反应体系中加入催化剂使反应速率增大,则 E_1 和 E_2 的变化是 E_1 减小, E_2 减小, ΔH 不变。(填“增大”“减小”或“不变”)

【解析】(1) 由图像可知,反应物的总能量低于生成物的总能量,即 1 mol 气体A和 1 mol 气体B具有的总能量比 1 mol 气体C和 1 mol 气体D具有的总能量低,故该反应是吸热反应。(2) 由图像可知, E_1 是正反应的活化能, E_2 是逆反应的活化能,若在反应体系中加入催化剂使反应速率增大,是由于降低了正、逆反应的活化能,活化分子的百分数增大,故 E_1 和 E_2 均减小,但催化剂只改变反应历程而不改变反应的始态和终态,故 ΔH 不变。



温馨提示:请自主完成课后作业(六)

课后作业·单独成册



第二节 化学平衡

第1课时 化学平衡状态 化学平衡常数

自主预习

知新导学

1. 化学平衡状态

(1)概念:在一定条件下的可逆反应,当正、逆反应的速率相等时,反应物和生成物的浓度均保持不变的状态。

(2)平衡特点:化学平衡是一种动态平衡。

2. 化学平衡常数

(1)含义:在一定温度下,当一个可逆反应达到化学平衡时,生成物浓度幂之积与反应物浓度幂之积的比值是一个常数,称为化学平衡常数(简称平衡常数),用符号K表示。

(2)表达式:对于一般的可逆反应 $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$,当在一定温度下达到化学平衡状态时,平衡常数的表达式为 $K = \frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})}$ 。

(3)意义及影响因素

①K 越大,说明正反应进行的程度越大,即平衡时反应物的转化率越大。

②K 只受温度影响,与反应物或生成物的浓度变化无关。

小试牛刀

1. 当可逆反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 达平衡后,通入 $^{18}\text{O}_2$ 气体,则再次达到平衡时 ^{18}O 存在于 (C)

- A. SO_3 中 B. O_2 中
C. SO_2 、 O_2 、 SO_3 中 D. O_2 、 SO_3 中

【解析】可逆反应是在一定条件下既能向正反应方向进行又可以向逆反应方向进行的化学反应。反应达到平衡后再通入 $^{18}\text{O}_2$ 气体时,化学平衡向正反应方向移动,生成的 SO_3 中存在 ^{18}O ,但是同时 SO_3 会通过分解反应生成 SO_2 、 O_2 ,故 ^{18}O 也会存在于 SO_2 、 O_2 中,综上所述,答案选 C。

2. 一定温度下,在体积不变的密闭容器中,关于可逆反应 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$,下列叙述中能说明反应已达到平衡的是 (A)

- A. HI 生成的速率与分解的速率相等

- B. 单位时间内消耗 $a \text{ mol H}_2$,同时生成 $2a \text{ mol HI}$
C. 容器内的压强不再变化
D. 混合气体的物质的量不再变化

【解析】A. 由反应可知,HI 生成的速率与分解的速率相等,说明正、逆反应速率相等,化学反应达到平衡状态,A 正确;B. 由反应可知,单位时间内消耗 $a \text{ mol H}_2$,同时生成 $2a \text{ mol HI}$,都表示的是逆反应,未体现正、逆反应速率的关系,不能判断反应是否达到平衡状态,B 错误;C. 由反应可知,化学方程式两边气体的化学计量数之和相等,则容器内的压强始终不变,所以容器内的压强不再变化不能说明反应达到平衡状态,C 错误;D. 由反应可知,化学方程式两边气体的化学计量数之和相等,则容器内混合气体的物质的量始终不变,所以混合气体的物质的量不再变化,不能说明反应达到平衡状态,D 错误。

3. 下列关于化学平衡常数的说法中,错误的是 (C)

- A. 化学平衡常数与压强、浓度无关
B. 催化剂不能改变化学平衡常数的大小
C. 化学平衡发生移动,化学平衡常数必定发生改变
D. 化学平衡常数发生变化,化学平衡必定发生移动

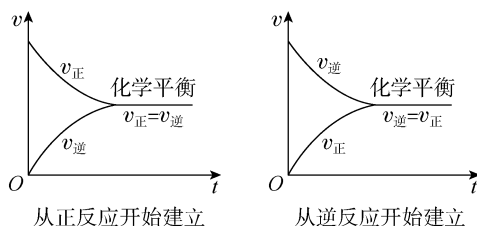
【解析】A. 化学平衡常数只与温度有关,与压强、浓度无关,A 正确;B. 催化剂能改变反应达到平衡所需的时间,不能改变化学平衡常数的大小,B 正确;C. 若通过改变浓度、压强使化学平衡发生移动,化学平衡常数不发生改变,C 错误;D. 化学平衡常数发生变化,则反应的温度一定发生改变,化学平衡必定发生移动,D 正确。

互动课堂

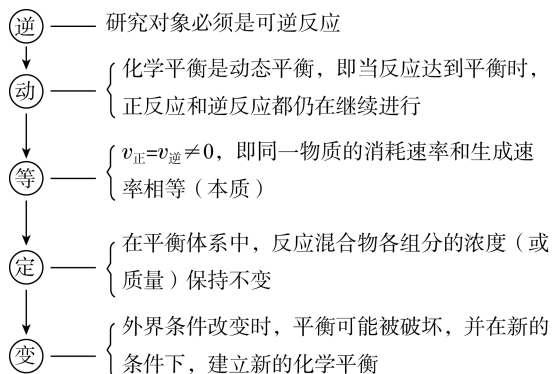
合作探究

探究1 化学平衡状态

1. 建立过程



2. 平衡特点



【例 1】现向一密闭容器中充入 1 mol N_2 和 3 mol H_2 , 在一定条件下发生反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 。下列有关说法正确的是 ()

- A. 达到化学平衡时, 有 2 mol NH_3 生成
 B. 达到化学平衡时, 正反应和逆反应的速率均为零
 C. 达到化学平衡时, N_2 、 H_2 和 NH_3 的物质的量不再变化
 D. 达到化学平衡时, N_2 、 H_2 和 NH_3 的物质的量浓度之比为 1:3:2

【答案】C

【解析】A. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 为可逆反应, 反应物不能完全转化, 达到化学平衡时, 生成的 NH_3 少于 2 mol, A 错误; B. 达到化学平衡状态时, 正反应和逆反应速率相等但不为 0, 是动态平衡, B 错误; C. N_2 、 H_2 和 NH_3 的物质的量不再变化, 说明反应达到了化学平衡状态, C 正确; D. N_2 、 H_2 和 NH_3 的物质的量浓度之比为 1:3:2, 不能说明各物质的浓度不再改变, 即不能说明达到了化学平衡状态, D 错误。

【点睛】化学平衡研究的对象是可逆反应, 故不可能完全反应; 化学平衡是一种动态平衡, 达到平衡时, 正、逆反应仍在进行, 只是速率相等, 导致各物质的浓度不再随时间而改变。

【变式训练 1】化学反应达到化学平衡的本质是 (D)

- A. 各组分浓度保持不变
 B. 反应物与生成物的浓度相等
 C. 正反应与逆反应停止进行
 D. 正反应和逆反应的速率相等

【解析】A. 对可逆反应来说, 达到了化学平衡状态的特征是当反应进行到一定程度时, 反应物和生成物的质量(或浓度)保持不变, A 不符合题意; B. 对可逆反应来说, 反应物与生成物的浓度相等, 不能作为判断化学反应达到平衡的依据, B 不符合题意; C. 对可逆反应来说, 达到了化学平衡状态的特征是当反应进行到一定程度时, $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}} \neq 0$, C 不符合题意; D. 对可逆反应来说, 达到了化学平衡状态的本质是正反应和逆反应的速率相等, D 符合题意。

探究 2 化学平衡状态的判断

1. 利用速率关系判断化学平衡状态的“两角度”

(1) 对于同一物质而言, 该物质的生成速率等于它的分解速率。

(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. 利用“变量”与“不变量”判断化学平衡状态

(1) 确定反应中的“变量”	随反应进行而变化的量叫做变量。当变量不再变化时, 表明反应已达到平衡状态。而当“不变量”不变时, 不能判断反应是否处于平衡状态
(2) 把握常见的“变量”	气体的颜色
	对于气体体积有变化的反应, 恒压反应时的体积、恒容反应时的压强
	对于反应体系中全部为气体且气体的物质的量有变化的反应, 混合气体的平均相对分子质量
	对于反应体系中不全部为气体的反应, 恒容时混合气体的密度等

【例 2】在一定温度下的某恒容密闭容器中, 建立下列化学平衡 $\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$, 能确定上述可逆反应在一定条件下已达到化学平衡状态的是 ()

- A. 体系的压强不再发生变化
 B. $3v_{\text{正}}(\text{B}) = 2v_{\text{逆}}(\text{C})$
 C. 混合气体的密度不再变化
 D. 消耗 1 mol A 的同时生成 2 mol C

【答案】A

【解析】A. 该反应前后气体的化学计量数之和不相等, 未平衡时气体的总物质的量会发生变化, 容器恒容, 则压强会发生变化, 当压强不变时, 说明达到平衡, A 符合题意; B. 平衡时正、逆反应速率相等, $v_{\text{正}}(\text{B}) = v_{\text{逆}}(\text{B})$, 而 $2v_{\text{逆}}(\text{B}) = 3v_{\text{正}}(\text{C})$, 所以 $3v_{\text{正}}(\text{B}) = 2v_{\text{逆}}(\text{C})$ 不能说明反应达到平衡, B 不符合题意; C. 反应物和生成物均为气体, 容器恒容, 所以无论是否平衡, 混合气体的密度都不发生变化, C 不符合题意; D. 消耗 A 和生成 C 均为正反应, 无论是否平衡, 消耗 1 mol A 的同时都会生成 2 mol C, D 不符合题意。

【点睛】判断化学平衡状态要抓住“三关注”

- (1) 关注反应条件, 是恒温恒容、恒温恒压, 还是绝热恒容。
 (2) 关注反应特点, 是等体积反应, 还是非等体积反应。
 (3) 关注特殊情况, 是否有固体参与反应或生成, 或固体的分解反应。

【变式训练 2】在恒容密闭容器中进行反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, 下列条件中能作为反应达到平衡的标志的个数是 (B)

- ① $v(\text{O}_2) : v(\text{NO}_2) = 1 : 2$
- ② 单位时间内生成 $n \text{ mol O}_2$ 的同时, 消耗 $2n \text{ mol NO}$
- ③ 剩余 NO_2 、 NO 、 O_2 的物质的量之比为 $2 : 2 : 1$
- ④ 混合气体的密度不再改变
- ⑤ 混合气体的颜色不再改变
- ⑥ 混合气体的平均相对分子质量不再改变

A. 2 个 B. 3 个 C. 4 个 D. 5 个

【解析】① $v(\text{O}_2) : v(\text{NO}_2) = 1 : 2$, 不能说明正、逆反应速率相等, 不能判断反应达到平衡; ② 单位时间内生成 $n \text{ mol O}_2$ 时, 也生成 $2n \text{ mol NO}$, 同时消耗 $2n \text{ mol NO}$, 说明正、逆反应速率相等, 反应达到平衡; ③ 剩余 NO_2 、 NO 、 O_2 的物质的量之比为 $2 : 2 : 1$, 不能说明反应达到平衡; ④ 根据 $\rho = \frac{m}{V}$, 反应中均为气体, 混合气体质量不变, 容器体积 V 不变, 混合气体的密度始终不变, 故不能来说明反应达到平衡; ⑤ 二氧化氮显红棕色, 混合气体的颜色不再改变, 说明二氧化氮的浓度不再改变, 反应达到平衡; ⑥ 根据 $M = \frac{m}{n}$, 反应中均为气体, 混合气体质量不变, 反应前后气体总的物质的量减小, 故 M 发生变化, 混合气体的平均相对分子质量不再改变, 说明反应达到平衡。综上, 能说明反应达到平衡的标志有 ②⑤⑥, 有 3 个, 选 B。

探究 3 化学平衡常数的计算

1. 计算模型——三段式法

	$a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{g}) + d\text{D}(\text{g})$			
$c(\text{初})$	n_1	n_2	0	0
Δc	x	$\frac{b}{a}x$	$\frac{c}{a}x$	$\frac{d}{a}x$
$c(\text{平})$	$n_1 - x$	$n_2 - \frac{b}{a}x$	$\frac{c}{a}x$	$\frac{d}{a}x$

注意: $c(\text{初})$ 、 Δc 、 $c(\text{平})$ 的单位均为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 基本计算关系

$$(1) K = \frac{\left(\frac{c}{a}x\right)^c \cdot \left(\frac{d}{a}x\right)^d}{(n_1 - x)^a \cdot \left(n_2 - \frac{b}{a}x\right)^b}$$

(2) 各物质的物质的量浓度变化之比 = 物质的量变化之比 = 化学计量数之比。

$$(3) \text{反应物的转化率} = \frac{\Delta c}{c(\text{初})} \times 100\% = \frac{\Delta n}{n(\text{初})} \times 100\%。$$

$$(4) \text{生成物的产率} = \frac{\text{该物质的实际生成量}}{\text{该物质的理论生成量}} \times 100\%。$$

$$(5) \text{平衡时某气体组分的体积分数} = \text{该气体组分的物质的量分数} = \frac{n(\text{该气体})}{n(\text{总})} \times 100\%。$$

【例 3】在一定温度下的密闭容器中, 加入 1 mol CO 和 $1 \text{ mol H}_2\text{O}$ 发生反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 达到平衡时测得 $n(\text{H}_2)$ 为 0.5 mol 。求:

- (1) CO 的转化率。
- (2) 该温度下的平衡常数。

【答案】(1) 50% (2) 1

【解析】 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

起始量/mol	1	1	0	0
转化量/mol	0.5	0.5	0.5	0.5
平衡时的量/mol	0.5	0.5	0.5	0.5

设密闭容器的容积为 V , 由反应方程式及以上数据可得, $K =$

$$\frac{\frac{0.5}{V} \times \frac{0.5}{V}}{\frac{0.5}{V} \times \frac{0.5}{V}} = 1, \text{CO 的转化率为} \frac{0.5 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 50\%。$$

【点睛】解答思路——三步骤

- 巧设未知数——具体题目要具体分析, 灵活设立, 一般设某物质的转化量为 x
- 确定三个量——根据反应物、生成物及变化量三者之间的关系, 代入未知数确定平衡体系中各物质的起始量、变化量、平衡量
- 解题设问题——明确了“始”“变”“平”三个量的具体数值, 再根据相应关系求平衡时某成分的浓度、反应物转化率等

【变式训练 3】(双选) 可逆反应 $2\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$, 已知起始浓度 $c(\text{A}) = 4 \text{ mol/L}$, $c(\text{B}) = 3 \text{ mol/L}$, C 、 D 浓度均等于 0, 反应开始 2 s 后达到平衡状态, 此时 D 的平衡浓度为 0.5 mol/L 。下列说法不正确的是 (BD)

- A. 0~2 s 内 C 的平均反应速率 $v(\text{C}) = 1 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$
- B. C 的平衡浓度为 4 mol/L
- C. A 的转化率为 25%
- D. B 的平衡浓度为 1 mol/L

【解析】从反应开始到平衡, 生成的 D 的浓度为 0.5 mol/L , 列三段式:

	$2\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$			
起始量/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	4	3	0	0
转化量/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1	1.5	2	0.5
平衡时的量/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	3	1.5	2	0.5

A 项, $v(\text{C}) = \frac{2 \text{ mol/L}}{2 \text{ s}} = 1 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 正确; B 项, C 的平衡浓度为 2 mol/L , 错误; C 项, A 的转化率为 $\frac{1 \text{ mol/L}}{4 \text{ mol/L}} \times 100\% = 25\%$, 正确; D 项, B 的平衡浓度为 1.5 mol/L , 错误。

随堂小练

1. 下列关于化学平衡常数的说法中,正确的是 (D)

- A. 在化学平衡常数表达式中,反应物的浓度为初始浓度,生成物的浓度为平衡浓度
B. 在任何条件下,化学平衡常数都是一个恒定值
C. 化学平衡常数的大小只与浓度有关,与温度、压强、催化剂等无关
D. 根据化学平衡常数的大小,可以判断一个反应进行的程度

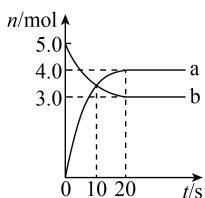
【解析】A. 在化学平衡常数表达式中,物质的浓度均为平衡浓度,A 错误;B. 化学平衡常数只与温度有关,温度一定时,化学平衡常数为恒定值,B 错误;C. 化学平衡常数只与温度有关,与浓度、压强、催化剂等无关,C 错误;D. 根据化学平衡常数的大小,可以判断一个反应进行的程度, K 越大,反应进行的程度越大,D 正确。

2. 已知 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 。现将体积之比为 1:2 的 NO_2 和 SO_2 的混合气体置于密闭容器中发生上述反应,下列能说明反应达到平衡状态的是 (C)

- A. 混合气体总物质的量保持不变
B. 混合气体密度保持不变
C. $\text{NO}_2(\text{g})$ 和 $\text{SO}_2(\text{g})$ 的体积比保持不变
D. 每消耗 1 mol $\text{SO}_2(\text{g})$,同时消耗 0.5 mol $\text{SO}_3(\text{g})$

【解析】A. 该反应为气体体积不变的反应,无论平衡与否,混合气体总物质的量保持不变,故混合气体总物质的量保持不变不能作为反应达到平衡状态的标志,A 不符合题意;B. 反应在密闭容器中进行,容器体积不变,反应物均为气体,故无论平衡与否,混合气体密度保持不变,密度不变不能作为反应达到平衡状态的标志,B 不符合题意;C. 起始 $\text{NO}_2(\text{g})$ 和 $\text{SO}_2(\text{g})$ 的体积比为 1:2,但两物质化学计量数之比为 1:1,反应没有达到平衡状态时两者的体积比会发生变化,当两者的体积比保持不变时,两者的物质的量保持不变,反应达到平衡状态,C 符合题意;D. 每消耗 1 mol $\text{SO}_2(\text{g})$,同时消耗 0.5 mol $\text{SO}_3(\text{g})$,则正、逆反应速率不相等,反应没有达到平衡状态,D 不符合题意。

3. 一定温度下,在 2 L 固定容积的密闭容器中发生反应 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H > 0$ 。反应物和部分生成物的物质的量随反应时间变化的曲线如图所示。下列有关说法正确的是 (A)



- A. 曲线 a 表示 NO_2 的物质的量随反应时间的变化情况

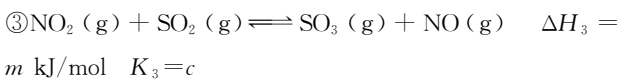
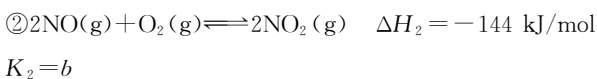
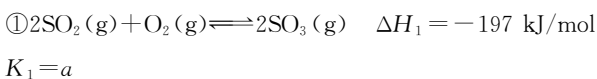
- B. 0~20 s 内的平均反应速率 $v(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- C. 10 s 时,正、逆反应速率相等,达到平衡

- D. 20 s 时,正反应速率大于逆反应速率

【解析】A. 在反应 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 中, N_2O_5 为反应物, NO_2 为生成物,它们的化学计量数之比为 1:2,也就是说 NO_2 增加的物质的量是 N_2O_5 减小的物质的量的两倍,结合图中的数据可知曲线 a 表示 NO_2 的物质的量随反应时间的变化,曲线 b 表示 N_2O_5 的物质的量随反应时间的变化,A 正确;B. 根据 $v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{2.0 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 20 \text{ s}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,B 错误;C. 根据图像可知,10 s 时,反应物的物质的量还在继续减小,而生成物的物质的量还在继续增大,所以此时反应还在正向进行,即正反应速率大于逆反应速率,C 错误;D. 根据图中反应物和生成物的物质的量的变化情况可知,20 s 时,有关物质的物质的量不再随时间的变化而变化,即反应达到平衡状态,此时正、逆反应速率相等,D 错误。

4. 已知同温同压下,下列反应的焓变和平衡常数分别如下:



下列说法正确的是 (A)

A. $m = -26.5, c^2 = \frac{a}{b}$

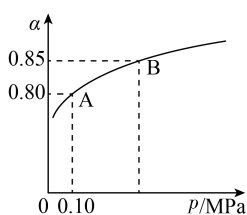
B. $m = -53, c^2 = \frac{a}{b}$

C. $m = -26.5, 2c = a - b$

D. $m = -53, 2c = a - b$

【解析】根据盖斯定律可知, $\frac{\textcircled{1} - \textcircled{2}}{2} = \textcircled{3}$, 则 $\Delta H_3 = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{2}$, 即 $2m = -197 - (-144)$, 解得 $m = -26.5$; 由平衡常数的表达式可知, K 与化学计量数呈幂次方的关系,化学方程式相加则对应化学方程式的平衡常数相乘,化学方程式相减则对应化学方程式的平衡常数相除,即可得到新化学方程式的平衡常数,故 $c^2 = \frac{a}{b}$ 。

5. 硫酸生产中, SO_2 催化氧化生成 SO_3 : $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{SO}_3(\text{g})$ 。某温度下, SO_2 的平衡转化率(α)与体系总压强(p)的关系如图所示。根据图示回答下列问题:



(1)将 2.0 mol SO_2 和 1.0 mol O_2 置于 10 L 密闭容器中, 10 min 时反应达到平衡,体系总压强为 0.10 MPa。

①该反应的平衡常数等于 800。

②此时用 SO_2 表示的化学反应速率为 $0.016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

③在该条件下再通入 2.0 mol SO_2 和 1.0 mol O_2 , 此时 $v(\text{正})$ > (填“>”“<”或“=”) $v(\text{逆})$ 。

(2)平衡状态由 A 变到 B 时,平衡常数 $K(\text{A})$ = (填“>”“<”或“=”) $K(\text{B})$ 。

(3)在一定温度下的定容容器中,下列条件不能说明该反应达到平衡状态的是 B (填字母)。

A. 混合气体的压强不变

B. 混合气体的密度不变

C. SO_2 的物质的量浓度不变

D. 混合气体的平均相对分子质量不变

【解析】(1)①据图可知,压强为 0.10 MPa 时, SO_2 的平衡转化率为 0.80,初始投料为 2.0 mol SO_2 和 1.0 mol O_2 , 容器体积为 10 L,所以列三段式:

	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		
起始量/(mol · L ⁻¹)	0.20	0.10	0
转化量/(mol · L ⁻¹)	0.16	0.08	0.16
平衡时的量/(mol · L ⁻¹)	0.04	0.02	0.16

则该反应的平衡常数为 $K = \frac{0.16^2}{0.04^2 \times 0.02} = 800$ 。

②平衡时, $\Delta c(\text{SO}_2) = 0.16 \text{ mol/L}$, 所以反应速率为 $v = \frac{0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10 \text{ min}} = 0.016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

③ SO_2 和 O_2 均为反应物,平衡后再充入反应物,平衡正向移动, $v(\text{正}) > v(\text{逆})$ 。

(2)平衡常数只与温度有关,温度不变,平衡常数不变,所以平衡常数 $K(\text{A}) = K(\text{B})$ 。

(3)A. 该反应前后气体的化学计量数之和不相等,所以未平衡时,气体总物质的量会发生变化,容器恒容,所以压强会变,当压强不变时,说明反应平衡,故 A 不符合题意;B. 该反应中反应物和生成物均为气体,所以气体总质量始终不变,容器恒容,则气体的密度始终不变,故 B 符合题意;C. 可逆反应达到平衡时,正、逆反应速率相等,各物质的浓度不再改变,故 C 不符合题意;D. 该反应前后气体的化学计量数之和不相等,所以未平衡时,气体总物质的量会发生变化,但气体总质量始终不变,所以混合气体的平均相对分子质量会变,当混合气体的平均相对分子质量不变时,说明反应达到平衡,故 D 不符合题意;综上所述答案为 B。



温馨提示:请自主完成课后作业(七)

课后作业 · 单独成册



第2课时 浓度、压强对化学平衡的影响

自主预习

知新导学

1. 化学平衡的移动

在一定条件下,当可逆反应达到化学平衡状态后,如果改变反应条件,平衡状态 被破坏,平衡体系的物质组成也会随着改变,直至达到 新的 平衡状态。这种由原有的平衡状态达到 新的 平衡状态的过程叫做化学平衡的移动。

2. 浓度变化对化学平衡的影响

当可逆反应达到平衡时,在其他条件不变的情况下,如果增大反应物浓度(或减小生成物浓度),平衡向 正反应 方向移动;同理,如果减小反应物浓度(或增大生成物浓度),平衡向 逆反应 方向移动。

根据浓度商与平衡常数的大小关系,可以判断化学平衡移动的方向:

$Q < K$	化学平衡向正反应方向移动, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$
$Q = K$	可逆反应处于平衡状态, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$
$Q > K$	化学平衡向逆反应方向移动, $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$

3. 压强变化对化学平衡的影响

对于有气体参加的可逆反应,当达到平衡时,在其他条件不变的情况下,增大压强(减小容器的容积),会使化学平衡向 气体体积缩小 的方向移动;减小压强(增大容器的容积),会使化学平衡向 气体体积增大 的方向移动。



小试牛刀

1. 下列说法中,能说明化学平衡一定向正反应方向移动的是

(B)

- A. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 改变某一条件后,气体颜色加深
 B. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, 单位时间内消耗 H_2 和 HI 的物质的量之比大于 1 : 2
 C. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 改变某一条件后, NH_3 的体积分数增加
 D. $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$, 恒温恒压条件下,充入 He

【解析】A. 若减小容器体积增大压强,平衡虽逆向移动,但此时 NO_2 的浓度增大,气体颜色也会加深,A 不符合题意; B. 单位时间内消耗 H_2 和 HI 的物质的量之比大于 1 : 2,说明消耗 H_2 的速率大于生成 H_2 的速率,平衡正向移动,B 符合题意; C. 若增大 NH_3 的浓度,平衡虽逆向移动,但 NH_3 的体积分数也会增加,C 不符合题意; D. 恒温恒压充入 He,参与反应的气体的分压减小,相当于减小压强,平衡逆向移动,D 不符合题意。

2. 可逆反应 $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$ 达到平衡后,下列叙述正确的是

(A)

- A. 加入 FeCl_3 浓溶液或 NH_4SCN 固体后,溶液颜色加深

B. 加入少量 KCl 固体,增大了生成物浓度,平衡向逆反应方向移动,溶液颜色变浅

C. 加入几滴 NaOH 溶液,有红褐色沉淀生成,溶液颜色加深

D. 加入几滴 AgNO_3 溶液,有白色沉淀生成,溶液颜色加深

【解析】A. 加入 FeCl_3 浓溶液或 NH_4SCN 固体后,增加了反应物的浓度,化学平衡正向移动,导致溶液颜色加深,A 正确; B. $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$ 的离子方程式为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$, 所以反应达到平衡后,加入少量 KCl 固体,溶液中 Fe^{3+} 、 SCN^- 浓度不变,由于 K^+ 和 Cl^- 不参加反应,所以平衡不移动,溶液颜色不变,B 错误; C. Fe^{3+} 与 OH^- 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,导致 Fe^{3+} 浓度降低,化学平衡向逆反应方向移动,溶液颜色变浅,C 错误; D. 加入几滴 AgNO_3 溶液, Ag^+ 与 Cl^- 结合成 AgCl 白色沉淀,但 AgNO_3 溶液的加入使溶液中 Fe^{3+} 、 SCN^- 浓度减小,溶液颜色变浅,而不是加深,D 错误。

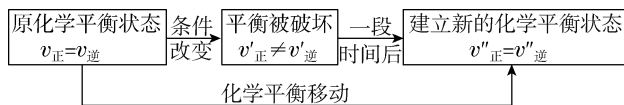
互动课堂



合作探究

探究1 化学平衡移动

1. 化学平衡移动的过程



2. 化学平衡移动与化学反应速率的关系

- (1) $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$: 平衡向正反应方向移动。
 (2) $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$: 反应达到平衡状态,不发生平衡移动。
 (3) $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$: 平衡向逆反应方向移动。

【例1】对于处于化学平衡的体系,关于化学平衡与化学反应速率的关系,下列说法正确的是 ()

- A. 化学平衡发生移动时,化学反应速率一定变化
 B. 改变压强,化学反应速率一定改变,平衡一定移动
 C. 平衡向正反应方向移动时,正反应速率一定增大
 D. 化学反应速率变化时,化学平衡一定发生移动

【答案】A

【解析】A. 化学平衡发生移动,是外界条件改变导致正、逆反应速率不等的结果,所以化学平衡发生移动时,化学反应速率一定发生变化,A 正确; B. 如果反应前后气体体积不变,则改变压强,化学反应速率一定改变,但化学平衡不移动,B 错误; C. 平衡向正反应方向移动时,说明正反应速率大于逆反应速率,但正反应速率不一定增大,C 错误; D. 化学反应速率变化时,若正反应速率和逆反应速率相等,则化学平衡就不发生移动,D 错误。

【点睛】化学平衡移动的本质是正、逆反应速率发生变化,不再相等。 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$,平衡向正反应方向移动; $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$,反应达到平衡状态,平衡不发生移动; $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$,平衡向逆反应方向移动。

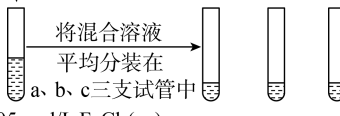


【变式训练 1】下列说法不正确的是 (C)

- A. 反应混合物各组分百分含量发生改变, 化学平衡一定发生了移动
B. 外界条件的改变引起 $v_{\text{正}} \neq v_{\text{逆}}$, 则平衡一定发生移动
C. 平衡移动, 反应物的浓度一定减小
D. 外界条件发生变化, 化学平衡不一定移动

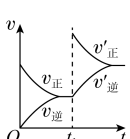
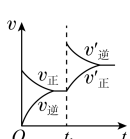
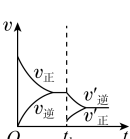
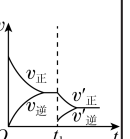
【解析】外界条件的改变使正、逆反应速率不相等时才能使化学平衡发生移动, 增大反应物的浓度使化学平衡移动时反应物的浓度增大。

探究 2 浓度对化学平衡移动的影响




1. 实验探究

原理	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ (红色)	
实验步骤(1)	5 mL 0.015 mol/L KSCN(aq)  5 mL 0.005 mol/L FeCl_3 (aq)	
现象	溶液颜色变红	
实验步骤(2)	少量铁粉 	滴加 4 滴 1 mol/L KSCN 溶液 
现象	溶液颜色变浅	溶液颜色变深
结论	$c(\text{SCN}^{-})$ 增大, 化学平衡向正反应方向移动; $c(\text{Fe}^{3+})$ 减小, 化学平衡向逆反应方向移动	

2. 浓度对化学平衡的影响(其他条件不变)

化学平衡	$m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + q\text{D}$ (A、B、C、D 为非固体)			
体系浓度改变	增大反应物浓度	增大生成物浓度	减小反应物浓度	减小生成物浓度
平衡移动方向	正向移动	逆向移动	逆向移动	正向移动
速率变化	$v_{\text{正}}$ 先增大, $v_{\text{逆}}$ 随后增大, 且 $v'_{\text{正}} > v'_{\text{逆}}$	$v_{\text{逆}}$ 先增大, $v_{\text{正}}$ 随后增大, 且 $v'_{\text{逆}} > v'_{\text{正}}$	$v_{\text{正}}$ 先减小, $v_{\text{逆}}$ 随后减小, 且 $v'_{\text{逆}} > v'_{\text{正}}$	$v_{\text{逆}}$ 先减小, $v_{\text{正}}$ 随后减小, 且 $v'_{\text{正}} > v'_{\text{逆}}$
图像				

【例 2】已知 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ (橙色) + $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ (黄色) + $2\text{H}^{+}(\text{aq})$ $\Delta H = +13.8 \text{ kJ/mol}$ 。某同学为研究浓度对化学平衡的影响, 进行了如下实验。下列说法正确的是 ()

步骤:	5 mL 2 mol/L NaOH 溶液  20 滴浓硫酸  5 mL 0.1 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 	待试管 b 中颜色不变后与试管 a 比较, 溶液颜色变浅。滴加浓硫酸, 试管 c 温度略有升高, 溶液颜色与试管 a 相比变深
-----	---	---

- A. 该反应为氧化还原反应
B. “待试管 b 中颜色不变”的目的是使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 完全反应
C. 试管 c 中的现象说明影响平衡的主要因素是温度
D. 该实验不能证明减小生成物浓度平衡正向移动

【答案】D

【解析】A. 反应中各元素化合价没有发生变化, 不属于氧化还原反应, A 错误; B. “待试管 b 中颜色不变”的目的是使反应达到平衡, 且可逆反应中反应物不能完全转化, B 错误; C. 试管 c 中溶液颜色变深, 说明平衡逆向移动, 而试管 c 中温度、氢离子浓度均变化, 则 c 中的现象不能说明影响平衡的主要因素是温度, C 错误; D. 加入氢氧化钠溶液, 待试管 b 中颜色不变后与试管 a 比较, 溶液颜色变浅, 可能是溶液体积变大使离子浓度减小导致的, 不能证明减小生成物浓度平衡正向移动, D 正确。

【点睛】探究一个条件对化学反应的影响, 必须控制其他条件不变, 再改变该条件来进行判断。

【变式训练 2】一定温度下, 反应 $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 在密闭容器中达到平衡时, 测得 $c(\text{I}_2) = 0.11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{HI}) = 0.78 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。相同温度下, 按下列 4 组初始浓度进行实验, 反应最有可能逆向进行的是(注: $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (C)

组号	①	②	③	④
$c(\text{I}_2)/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.00	0.22	0.44	0.11
$c(\text{H}_2)/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.00	0.22	0.44	0.44
$c(\text{HI})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.00	1.56	4.00	1.56

- A. ① B. ② C. ③ D. ④

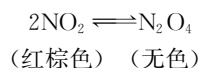
【解析】由于平衡时 H_2 浓度未知, 所以无法计算出该反应的平衡常数。结合所学知识, 当 $Q > K$ 时, 化学平衡会向逆反应方向移动, 所以 Q 的值越大, 反应越有可能逆向进行。A. $Q = \frac{1.00^2}{1.00 \times 1.00} = 1$; B. $Q = \frac{1.56^2}{0.22 \times 0.22} \approx 50.28$; C. $Q = \frac{4.00^2}{0.44 \times 0.44} \approx 82.64$; D. $Q = \frac{1.56^2}{0.11 \times 0.11} \approx 50.28$ 。综上所述, 答案为 C。

探究 3 压强对化学平衡移动的影响

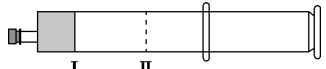
1. 实验探究

(1) 实验原理

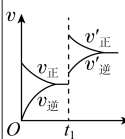
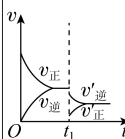
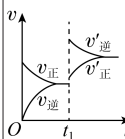
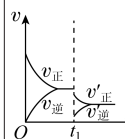
NO_2 反应生成 N_2O_4 的体系中存在如下平衡:



(2) 实验装置、操作、现象及结论

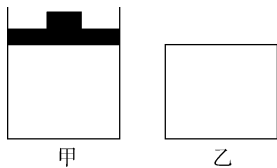
实验装置		
实验操作及现象	活塞由 I 处拉到 II 处	活塞由 II 处推到 I 处
	体系压强减小	体系压强增大
	气体颜色先变浅又逐渐变深	气体颜色先变深又逐渐变浅
解释及结论	把注射器的活塞往外拉,管内体积增大,气体的压强减小,浓度减小,混合气体的颜色先变浅又逐渐变深。颜色逐渐变深是因为生成了更多的 NO_2 。把注射器的活塞往里推,管内体积减小,气体的压强增大,浓度增大,混合气体的颜色先变深又逐渐变浅。颜色逐渐变浅是因为消耗了更多的 NO_2 。	

2. 压强对化学平衡的影响(其他条件不变)

化学平衡	$m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + q\text{D}$ ($m+n > p+q$)		$m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + q\text{D}$ ($m+n < p+q$)	
压强改变	加压	减压	加压	减压
移动方向	正向移动	逆向移动	逆向移动	正向移动
速率变化	$v_{\text{正}}、v_{\text{逆}}$ 同时增大,且 $v'_{\text{正}} > v'_{\text{逆}}$	$v_{\text{正}}、v_{\text{逆}}$ 同时减小,且 $v'_{\text{逆}} > v'_{\text{正}}$	$v_{\text{正}}、v_{\text{逆}}$ 同时增大,且 $v'_{\text{逆}} > v'_{\text{正}}$	$v_{\text{正}}、v_{\text{逆}}$ 同时减小,且 $v'_{\text{正}} > v'_{\text{逆}}$
图像				

注意:对于反应前后气体体积没有发生变化的反应,改变压强,平衡不移动。

【例 3】在相同温度相同体积的甲、乙两密闭容器中,分别充入 1 mol N_2 和 3 mol H_2 ,甲保持恒温恒压,乙保持恒温恒容,发生反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。下列说法错误的是 ()



- A. 甲容器中反应达到平衡时,再向容器内充入 1 mol 稀有气体,平衡逆向移动
- B. 两容器内的反应达到化学平衡状态所需时间: $t_{\text{甲}} > t_{\text{乙}}$
- C. 当甲中 N_2 的平衡转化率为 10% 时,乙中 N_2 的转化率小于 10%
- D. 乙容器中反应达到平衡时,再向容器内充入 1 mol N_2 ,则平衡正向移动

【答案】B

【解析】A. 甲容器保持恒温恒压,则甲容器中反应达到平衡时,再向容器内充入 1 mol 稀有气体,容器容积变大,反应体

系压强减小,相当于减压,故平衡将向气体体积增大的方向移动,即逆向移动,A 正确;B. 甲容器保持恒温恒压,乙容器保持恒温恒容,随着反应的进行,乙容器中气体的物质的量减小,乙容器中气体压强减小,则甲容器中的压强比乙容器中的压强大,故甲容器中反应速率较大,达到平衡所需的时间较短,故 $t_{\text{甲}} < t_{\text{乙}}$,B 错误;C. 由 B 项分析知,甲容器中反应速率较大,则当甲中 N_2 的平衡转化率为 10% 时,乙中 N_2 的转化率小于 10%,C 正确;D. 乙容器中反应达到平衡时,再向容器内充入 1 mol N_2 ,反应物的浓度增大,则平衡正向移动,D 正确。

点睛 解答此类试题,可选择恒温恒容的条件作为参照物,根据反应的特征判断,与恒压条件相比,两个容器内压强哪个大,然后结合平衡移动理论进行判断。

【变式训练 3】下列叙述及解释正确的是 (D)

A. $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ($\Delta H < 0$),在达到平衡后,对平衡体系采取缩小容积、增大压强的措施,因为平衡向正反应方向移动,故体系颜色变浅

B. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ ($\Delta H < 0$),在达到平衡后,对平衡体系采取增大容积、减小压强的措施,因为平衡不移动,故体系颜色不变

C. $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ (红色) + 3KCl ,在达到平衡后,加少量 KCl 固体,因为平衡向逆反应方向移动,故体系颜色变浅

D. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$,在达到平衡后,保持压强不变,充入 O_2 ,平衡向逆反应方向移动

【解析】A. 缩小容积、增大压强,平衡向气体体积减小的方向移动,即向正反应方向移动,但二氧化氮的浓度仍然增大,所以体系颜色加深,A 错误;B. 增大容积、减小压强,平衡不发生移动,但气体体积增大,各气体浓度均减小,混合气体颜色变浅,B 错误;C. 氯离子和钾离子不参与反应,平衡不移动,C 错误;D. 合成氨时保持压强不变,充入 O_2 ,则容器容积增大,相当于反应体系的压强减小,平衡向气体体积增大的方向移动,即平衡向逆反应方向移动,D 正确。

随堂小练

1. 下列说法正确的是 (B)
- A. 对于有气体参加的可逆反应,加压一定会使化学平衡发生移动
- B. 外界条件的改变引起 $v_{\text{正}} \neq v_{\text{逆}}$,则平衡一定发生移动
- C. 平衡移动,反应物的浓度一定增大
- D. 外界条件发生变化,化学平衡一定移动

【解析】当可逆反应达到平衡状态后,外界反应条件改变时,平衡混合物里各组成物质的百分含量也会随着改变,直至达到新的平衡状态,这一过程叫做化学平衡的移动。A. 对于有气体参加的可逆反应,若反应前后气体总体积不变,加压不会使化学平衡发生移动,A 错误;B. 当反应达到平衡状态时,其中一个标志是 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$,当外界条件的改变引起 $v_{\text{正}} \neq v_{\text{逆}}$,则平衡一定发生移动,B 正确;C. 平衡移动分正向移动和逆向移动,所以反应物的浓度不一定增大,C 错误;D. 外界条件发生变化,化学平衡不一定移动,如使用催化剂,D 错误。

2. 可逆反应 $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ 在容积可变的密闭容器中进行,下列条件的改变对其反应速率几乎

无影响的是

(C)

- A. 保持容器的容积不变,加入水蒸气
B. 将容器的容积缩小一半
C. 保持容器的容积不变,充入稀有气体使体系压强增大
D. 保持压强不变,充入 N_2 使容器的容积增大

【解析】A. 保持容器的容积不变,加入水蒸气,反应物浓度增大,反应速率增大,A 不选;B. 将容器的容积缩小一半,气体浓度增大,反应速率增大,B 不选;C. 保持容器的容积不变,充入稀有气体使体系压强增大,稀有气体不参与反应,反应体系中的各物质的浓度不变,则反应速率不变,C 选;D. 保持压强不变,充入 N_2 使容器的容积增大,气体的浓度减小,反应速率减小,D 不选。

3. 对于反应 $2A+B \rightleftharpoons 3C(g)$, 改变下列条件一定能使化学平衡向正反应方向移动的是

(C)

- A. 增大反应物的量 B. 减小反应容器的容积
C. 减小生成物浓度 D. 减小压强

【解析】A. 若 A、B 为固体,增大反应物的量,不能改变反应物的浓度,平衡不移动,A 不符合题意;B. 反应体系中反应物 A、B 的状态未知,若 A、B 均为气体,该平衡体系反应前后气体分子数不变,减小反应容器的容积相当于增大压强,平衡不移动,B 不符合题意;C. 减小生成物浓度,平衡正向移动,C 符合题意;D. 减小压强,平衡向气体分子数增大的方向移动,若 A、B 都是气体,则平衡不移动,D 不符合题意。

4. 在 10 L 容器中,加入 2 mol $SO_2(g)$ 和 2 mol $NO_2(g)$, 保持温度恒定,发生反应 $SO_2(g)+NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)+NO(g)$, 当达到平衡状态时,测得容器中 $SO_2(g)$ 的转化率为 50%, 则:

(1) 若在该容器中再继续加入 1 mol $SO_2(g)$, 则化学平衡将 向正反应方向 (填“向正反应方向”“向逆反应方向”或“不”) 移动, $NO_2(g)$ 的转化率将 增大 (填“增大”“减小”或“不变”), 达到

新的平衡状态时,容器中的 $SO_2(g)$ 的浓度是 0.18 mol/L。

(2) 在其他条件不变的情况下,扩大容器的容积,平衡 不 (填“向正反应方向”“向逆反应方向”或“不”) 移动。

【解析】(1) SO_2 为反应物,加入 SO_2 平衡向正反应方向移动, NO_2 的转化率增大。原平衡中 SO_2 的转化率为 50%, 列三段式有:

	$SO_2(g)+NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)+NO(g)$			
起始量/mol	2	2	0	0
转化量/mol	1	1	1	1
平衡时的量/mol	1	1	1	1

该反应前后气体的化学计量数之和相等,可以用物质的量代替浓度计算平衡常数,所以该温度下反应的平衡常数 $K=1$, 设达到新的平衡状态时, SO_2 的物质的量为 a mol, 列三段式有:

	$SO_2(g)+NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)+NO(g)$			
起始量/mol	2	1	1	1
转化量/mol	$2-a$	$2-a$	$2-a$	$2-a$
平衡时的量/mol	a	$a-1$	$3-a$	$3-a$

则有 $\frac{(3-a)(3-a)}{a(a-1)}=1$, 解得 $a=1.8$ mol, 故 $SO_2(g)$ 的平衡

浓度 $c(SO_2)=\frac{1.8 \text{ mol}}{10 \text{ L}}=0.18 \text{ mol/L}$ 。

(2) 该反应前后气体的化学计量数之和相等,在其他条件不变的情况下,扩大容器的容积,虽然压强减小,但平衡不发生移动。



温馨提示:请自主完成课后作业(八)

课后作业·单独成册



第3课时 温度、催化剂对化学平衡的影响

自主预习

知新导学

1. 温度对化学平衡的影响

在其他条件不变的情况下,升高温度,会使化学平衡向 吸热 反应的方向移动;降低温度,会使化学平衡向 放热 反应的方向移动。

2. 催化剂对化学平衡的影响

加入催化剂可以极大地改变化学反应速率,是因为它可以 降低 反应的活化能,从而提高 活化分子百分数,从而 增大 反应速率。但是催化剂对正、逆反应速率改变的程度 相同,故化学平衡 不移动。

3. 勒夏特列原理

如果改变影响平衡的一个因素(如温度、压强及参加反应的物质的浓度),平衡就向着 能够减弱这种改变 的方向移动。这就是勒夏特列原理,也称化学平衡移动原理。



小试牛刀

1. 已知 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -196.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

若反应达到平衡后,升高温度,下列说法正确的是 (C)

- A. $v_{\text{正}}$ 减小, $v_{\text{逆}}$ 增大,平衡逆向移动
 B. $v_{\text{正}}$ 增大, $v_{\text{逆}}$ 减小,平衡正向移动
 C. $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 同时增大,平衡逆向移动
 D. $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 同时增大,平衡正向移动

【解析】升高温度,正、逆反应速率均增大,正反应放热,因此平衡向逆反应方向移动,C正确。

2. 下列事实中不能用勒夏特列原理解释的是 (C)

- A. 实验室用排饱和食盐水的方法收集氯气
 B. 用加压的方法促进 CO_2 在水中的溶解
 C. 对反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$,加压后气体颜色变深
 D. NO_2 气体经过降温 and 加压形成无色液体

【解析】A. 饱和食盐水中, $c(\text{Cl}^-)$ 很大,对 Cl_2 与水的反应起抑制作用,从而降低 Cl_2 在水中的溶解度,所以实验室用排饱和食盐水的方法收集氯气,A不符合题意;B. CO_2 在水中存在溶解平衡,加压可促使 CO_2 在水中的溶解平衡正向移动,从而增大 CO_2 在水中的溶解度,B不符合题意;C. 对于反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$,由于反应前后气体的分子数相等,所以加压不会使平衡发生移动,只是增大了 $\text{I}_2(\text{g})$ 的浓度,从而使气体颜色变深,C符合题意;D. NO_2 气体中存在平衡 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H < 0$,经过降温 and 加压,平衡正向移动,D不符合题意。

3. 中国首条“生态马路”在上海复兴路隧道建成,它运用了“光触媒”技术,在路面涂有一种光催化剂涂料,可将汽车尾气中45%的 NO 和 CO 转化成 N_2 和 CO_2 。下列对此反应的叙述不正确的是 (B)

- A. 使用光催化剂不改变反应物的转化率
 B. 该“光触媒”技术可以杜绝“光化学烟雾”的产生
 C. 升高温度能加快反应速率
 D. 反应物的量增加,平衡向正反应方向移动

【解析】据外界条件(浓度、温度、压强、催化剂、固体表面积)对化学反应速率的影响和平衡移动原理分析判断,尾气转换反应的化学方程式为 $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$,该反应是气体体积减小的反应。A. 催化剂不影响平衡移动,不改变反应物的转化率,A正确;B. 光催化剂涂料可将汽车尾气中45%的 NO 和 CO 转化成 N_2 和 CO_2 ,但该反应是可逆反应,不能使 NO 完全转化成 N_2 ,故该“光触媒”技术不能杜绝“光化学烟雾”的产生,B错误,符合题意;C. 升高温度能加快反应速率,C正确;D. 反应物的量增加,平衡向正反应方向移动,D正确。

互动课堂



合作探究

探究1 温度和催化剂对化学平衡移动的影响

1. 实验探究

实验原理	$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H = -56.9 \text{ kJ/mol}$	
实验装置	<p>图1 图2</p> <p>装有 NO_2 和 N_2O_4 的烧瓶(如图1),分别浸泡在热水(左)和冰水(右)中(如图2)(说明:图中夹持装置已省略)</p>	
实验步骤	把 NO_2 和 N_2O_4 的混合气体通入两只连通的烧瓶里,然后用夹子夹住乳胶管,把一只烧瓶放进盛有热水的烧杯中,另一只放进盛有冰水的烧杯中,观察混合气体的颜色变化	
实验现象	放进热水中	放进冰水中
	混合气体的红棕色加深	混合气体的红棕色变浅
现象解释	温度升高,平衡向生成 NO_2 的方向移动, $c(\text{NO}_2)$ 增大	温度降低,平衡向消耗 NO_2 的方向移动, $c(\text{NO}_2)$ 减小

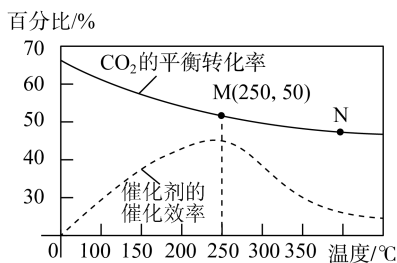
2. 温度对化学平衡的影响规律(其他条件不变)

在其他条件不变的情况下,升高温度,会使化学平衡向吸热反应的方向移动;降低温度,会使化学平衡向放热反应的方向移动。

3. 催化剂对化学平衡的影响

催化剂能够同等程度地改变正反应速率和逆反应速率,因此,它对化学平衡的移动没有影响。催化剂不能改变达到化学平衡状态的反应中混合物的组成,但是,使用催化剂能改变反应达到平衡所需的时间。

【例1】一定条件下合成乙烯: $6\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; 已知温度对 CO_2 的平衡转化率和催化剂的催化效率的影响如图所示,下列说法正确的是 ()



- A. 生成乙烯的速率: $v(\text{M})$ 一定小于 $v(\text{N})$
 B. 化学平衡常数: $K_{\text{N}} > K_{\text{M}}$
 C. 当温度高于 250°C 时,升高温度,平衡向逆反应方向移动,从而使催化剂的催化效率降低
 D. 若投料比 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) = 3 : 1$,则图中 M 点时,乙烯的体积分数约为 7.7%

【答案】D

【解析】A. M 点的温度低于 N 点的温度,但 M 点的催化效率高于 N 点的,所以生成乙烯的速率: $v(\text{M})$ 不一定小于 $v(\text{N})$, A 错误; B. 升高温度, CO_2 的平衡转化率降低,说明升温会使平衡逆向移动,则正反应为放热反应,化学平衡常数: $K_{\text{N}} < K_{\text{M}}$, B 错误; C. 催化剂的催化效率在一定温度下最高,催化剂的催化效率降低与平衡向逆反应方向移动无关, C 错误; D. 若投料比 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) = 3 : 1$,则图中 M 点时, CO_2 的平衡转化率是 50% ,设投入 CO_2 的物质的量为 a mol,列三段式有:

	$6\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始量/mol	3a	a	0	0
变化量/mol	1.5a	0.5a	0.25a	a
平衡时的量/mol	1.5a	0.5a	0.25a	a

则 M 点乙烯的体积分数为 $\frac{0.25a}{(1.5a + 0.5a + 0.25a + a)} \times 100\% \approx 7.7\%$, D 正确。

【点睛】解答图像题,要先看坐标,明确坐标含义,然后结合图像的走向和拐点,根据化学平衡移动原理判断外界条件对反应的影响,进而得出结论。

【变式训练1】可逆反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ $\Delta H = -56.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在平衡移动时的颜色变化可以用来指示放热过程和吸热过程。某同学的部分实验报告如下。

①向左侧烧杯中加入 NH_4NO_3 晶体,甲瓶的红棕色变浅

②向右侧烧杯中加入 CaO 固体,乙瓶的红棕色变深

下列说法不正确的是

(D)

- A. 甲瓶的红棕色变浅,说明平衡 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 向正反应方向移动

B. 可根据现象判断 NH_4NO_3 晶体溶于水吸热, CaO 固体溶于水放热

C. 甲瓶中反应的化学平衡常数(K)增大

D. 乙瓶中由于反应的化学平衡常数(K)改变,使 $Q < K$,平衡发生移动

【解析】A. 甲瓶的红棕色变浅,说明 NO_2 浓度减小,平衡 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 向正反应方向移动, A 正确。 B. 左侧烧杯中加入 NH_4NO_3 晶体,甲瓶的红棕色变浅,说明左侧烧杯中平衡正向移动;向右侧烧杯中加入 CaO 固体,乙瓶的红棕色变深,说明右侧烧杯中平衡逆向移动; $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 正反应放热,根据现象可判断 NH_4NO_3 晶体溶于水吸热, CaO 固体溶于水放热, B 正确。 C. 甲瓶的红棕色变浅,说明 NO_2 浓度减小,平衡 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 向正反应方向移动,甲瓶中反应的化学平衡常数(K)增大, C 正确。 D. 乙瓶的红棕色变深,说明右侧烧杯中平衡逆向移动,反应的化学平衡常数(K)减小, $Q > K$, D 错误。

探究2 勒夏特列原理

1. 内容

如果改变影响化学平衡的条件之一(如温度、压强以及参加反应的物质的浓度),平衡将向着能够减弱这种改变的方向移动。

“减弱这种改变”的正确理解为:(1)增大反应物的浓度,平衡向减小反应物浓度的方向移动;增大压强,平衡向气体体积减小,即气体的物质的量减小、压强减小的方向移动;升高温度,平衡向吸热反应方向移动,也就是向使温度降低的方向移动。(2)平衡移动能够“减弱”这种改变,但不能消除改变,更不能超越外界条件的改变,即外界因素对物质的影响大于平衡移动对物质的影响。

2. 注意事项

(1)适用范围:已达平衡的体系,如化学平衡、电离平衡、水解平衡、溶解平衡(注:电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡第三章学)等。

(2)用来判断移动的方向,不能判断达到新平衡的时间。

【例2】在密闭容器中,当反应 $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ (正反应吸热)达到平衡时,欲使混合气体颜色加深,可采取的措施有

()

- A. 减小容器容积 B. 降低温度
 C. 加入催化剂 D. 恒容下充入 H_2

【答案】A

【解析】A. 减小容器容积,反应体系中各组分的浓度增大,混合气体颜色加深, A 符合题意; B. 反应 $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ (正反应吸热),降低温度,平衡向放热的方向移动,即平衡逆向移动,混合气体颜色变浅, B 不符合题意; C. 加入催化剂,反应体系的反应速率增大,但平衡不移动,混合气体颜色基本不变, C 不符合题意; D. 恒容条件下,容器容积不变,充入 H_2 , H_2 的浓度增大,平衡逆向移动,混合气体颜色变浅, D 不符合题意。

【点睛】正确理解勒夏特列原理中的“减弱”

勒夏特列原理中改变反应条件时,反应向“减弱这种改变的方向移动”的结果只是减弱了外界条件的变化,而不能完全抵消外界条件的变化,达到新平衡时,此物理量更靠近改变的方向。例如:增大反应物 A 的浓度,平衡正向移动,但达到新

平衡时,A 的浓度仍比原平衡时大;同理,若改变温度、压强等,其变化也相似。

【变式训练 2】下列事实中,不能用勒夏特列原理解释的是

(B)

- A. 开启啤酒瓶后,瓶中立刻泛起大量泡沫
- B. 在 FeSO_4 溶液中加入少量铁粉以防止 Fe^{2+} 被氧化
- C. 实验室中常用排饱和食盐水的方法收集 Cl_2
- D. 在反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 中,使用过量的空气以提高 SO_2 的利用率

【解析】A. 啤酒瓶中存在平衡 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, 打开啤酒瓶时,瓶内压强降低,平衡向生成二氧化碳的方向移动,所以瓶中泛起大量泡沫,可以用勒夏特列原理解释,不选 A; B. 在 FeSO_4 溶液中加入少量铁粉以防止 Fe^{2+} 被氧化,主要发生反应 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$, 不能用勒夏特列原理解释,选 B; C. 氯气溶于水的反应是一个可逆反应, $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, 饱和食盐水中含有大量的氯离子,会促使平衡向逆反应方向移动,氯气溶解量减小,可以用勒夏特列原理解释,不选 C; D. 增大氧气的浓度, $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 平衡正向移动,使用过量的空气以提高 SO_2 的利用率,可以用勒夏特列原理解释,不选 D。

探究 3 平衡移动方向与转化率的关系

1. 改变温度和压强,转化率的改变与平衡移动方向有关:平衡正向移动,转化率增大;平衡逆向移动,转化率减小。

2. 若反应物只有一种,如 $a\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons b\text{B}(\text{g}) + c\text{C}(\text{g})$, 增加 A 的量,平衡正向移动,A 的转化率变化如下:①若在恒温、恒压条件下,A 的转化率不变。②若在恒温、恒容条件下,相当于(等效于)加压,A 的转化率与气态物质的化学计量数有关。即 $a=b+c$ 时,A 的转化率不变; $a>b+c$ 时,A 的转化率增大; $a<b+c$ 时,A 的转化率减小。

3. 若反应物不止一种,如 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{g}) + d\text{D}(\text{g})$:①若只增加 A 的量,平衡向正反应方向移动,则 A 的转化率减小,B 的转化率增大。②若在恒温、恒压条件下,同等程度地增加 A、B 的物质的量,平衡向正反应方向移动,但 A、B 的转化率不变。③若在恒温、恒容条件下,同等程度地增加 A、B 的物质的量,平衡向正反应方向移动,A、B 的转化率与气态物质的化学计量数有关。即 $a+b=c+d$ 时,A、B 的转化率不变; $a+b>c+d$ 时,A、B 的转化率增大; $a+b<c+d$ 时,A、B 的转化率减小。

【例 3】反应 $\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$ $\Delta H < 0$, 达到平衡时,下列说法正确的是

()

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

【答案】D

【解析】A. 减小容器容积,压强增大,因反应前后气体的化学计量数之和相等,则增大压强平衡不移动,A 错误; B. 加入催化剂,平衡不移动,Z 的产率不变,B 错误; C. 增大 $c(\text{X})$,平衡正向移动,Y 的转化率增大,X 的转化率减小,C 错误; D. 正反应放热,降低温度,平衡正向移动,Y 的转化率增大,D 正确。

【点睛】解答转化率或体积分数的问题,通常不能根据平衡移动简单作出判断,如增加反应物的浓度,虽然平衡正向移动,但是该物质的转化率可能减小,故要结合反应的化学方程式利用转化率变化的规律具体判断。

【变式训练 3】室温下,向圆底烧瓶中加入 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和含 1 mol HBr 的氢溴酸,溶液中发生反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$, 充分反应后达到平衡。已知常压下, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的沸点分别为 38.4°C 和 78.5°C 。下列有关叙述错误的是

(D)

- A. 加入 NaOH ,可增大乙醇的物质的量
- B. 增大 HBr 浓度,有利于生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$
- C. 增大 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的浓度, HBr 的转化率提高
- D. 若起始温度提高至 60°C ,可缩短反应达到平衡的时间

【解析】A. 加入 NaOH ,中和 HBr ,平衡逆向移动,可增大乙醇的物质的量,A 正确; B. 增大 HBr 浓度,平衡正向移动,有利于生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$,B 正确; C. 增大 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的浓度,平衡正向移动, HBr 的转化率提高,C 正确; D. 根据题干信息可知,若起始温度提高至 60°C , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 主要以气态形式存在,故不一定能缩短到达平衡的时间,D 错误。

随堂小练

1. 有一处于平衡状态的反应 $\text{X}(\text{s}) + 3\text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。为了使平衡向生成 Z 的方向移动,应选择条件是

(B)

- ①高温 ②低温 ③高压 ④低压 ⑤加正催化剂 ⑥分离出 Z
- A. ①③⑤ B. ②③⑥
- C. ②③⑤ D. ②④⑥

【解析】①正反应为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,与题意不符,①错误; ②正反应为放热反应,降低温度,平衡正向移动,符合题意,②正确; ③反应方程式中左边气体的化学计量数之和大于右边的,则增大压强,平衡正向移动,符合题意,③正确; ④降低压强,平衡逆向移动,与题意不符,④错误; ⑤加正催化剂使反应速率加快,平衡不移动,与题意不符,⑤错误; ⑥分离出 Z,Z 的浓度减小,平衡正向移动,符合题意,⑥正确。综上所述,②③⑥正确,答案为 B。

2. 下列事实不能用平衡移动原理解释的是

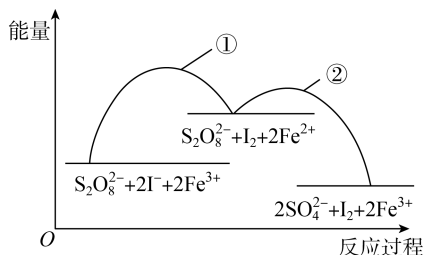
(B)

- A. 开启啤酒瓶后,瓶中马上泛起大量泡沫
- B. 由 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{I}_2(\text{g})$ 、 $\text{HI}(\text{g})$ 组成的平衡体系加压后颜色变深
- C. 实验室制取乙酸乙酯时,将乙酸乙酯不断蒸出
- D. 石灰岩受地下水长期溶蚀形成溶洞

【解析】A. 啤酒中存在平衡 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, 打开瓶盖时,瓶内压强减小,平衡向右移动,即 CO_2 逸出,能用平衡移动原理解释,不选 A; B. 由 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{I}_2(\text{g})$ 、 $\text{HI}(\text{g})$ 组成的平衡体系发生反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, 该反应前后气体分子数不变,则改变压强平衡不移动,混合气体加压后颜色变深是因为体系的体积缩小, I_2 的浓度增大,不能用平衡移动原理解释,选 B; C. 实验室制乙酸乙酯的反应为可逆反应,减少生成物浓度使平衡向正反应方向移动,从而提高乙酸乙酯产率,能用平衡移动原理解释,不选 C; D. 石灰岩地貌的形成与以下反应有关: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 固体溶解和析出的过程反反复复, 涉及了平衡的移动, 不选 D。

3. 已知反应 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$, 若往该溶液中加入含 Fe^{3+} 的某溶液, 反应机理: ① $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$; ② $2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 。下列有关反应的说法不正确的是 (D)



- A. 增大 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度或 I^- 浓度, 反应①、反应②的反应速率均加快
B. Fe^{3+} 是该反应的催化剂
C. 因为正反应的活化能比逆反应的活化能小, 所以该反应是放热反应
D. 往该溶液中滴加淀粉溶液, 溶液变蓝, 适当升温, 蓝色加深

【解析】A. 根据反应的离子方程式可知, 增加 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度或 I^- 浓度, 反应①、反应②的反应速率均加快, A 正确; B. 根据总反应的离子方程式可知, Fe^{3+} 是该反应的催化剂, B 正确; C. 根据图示可知, 正反应的活化能比逆反应的活化能小, 该反应是放热反应, C 正确; D. 往该溶液中滴加淀粉溶液, 溶液变蓝, 该反应是放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 蓝色变浅, D 错误。

4. 对于反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ $\Delta H < 0$, 在其他条件不变的情况下, 改变其中一个条件, 填写下列空白(填“增大”“减小”或“不变”)。

- (1) 升高温度, NH_3 的反应速率 增大。
(2) 增大压强, N_2 的反应速率 增大。
(3) 充入一定量的 H_2 , N_2 的平衡转化率 增大。
(4) 减小容器的体积, 平衡常数 不变。
(5) 降低温度, H_2 的平衡转化率 增大。
(6) 保持压强不变, 充入一定量的 He , NH_3 的反应速率 减小, N_2 的平衡转化率 减小。
(7) 加入高效催化剂, H_2 的平衡体积分数 不变。

【解析】(1) 升高温度, 活化分子数增加, 反应速率增大。

(2) 增大压强, 各物质的浓度增大, 分子间的有效碰撞增加, 反应速率增大。

(3) 充入一定量的 H_2 , 平衡正向移动, N_2 的物质的量减小, N_2 的平衡转化率增大。

(4) 化学平衡常数只与温度有关, 与压强无关。

(5) $\Delta H < 0$, 正反应放热, 降低温度, 平衡正向移动, H_2 的物质的量减小, 平衡转化率增大。

(6) 保持压强不变, 充入一定量的 He , 气体体积增大, 各物质的浓度降低, 反应速率减小, 平衡向逆反应方向移动, N_2 的平衡转化率减小。

(7) 加入高效催化剂, 对平衡的移动无影响。



温馨提示: 请自主完成课后作业(九)

课后作业 · 单独成册



第三节 化学反应的方向

自主预习

知新导学

1. 化学反应进行的方向

自然界中有一些过程是自发进行的,而且是有方向性的。有些化学反应也是自发进行的,而且具有方向性。

2. 焓判据(能量判据)

大多数放热反应是可以自发进行的,有些吸热反应也可以自发进行。所以,不能只根据放热或者吸热来判断化学反应的方向。

3. 熵判据

(1) 熵

用来度量体系混乱的程度的物理量,符号为S。同一种物质,气态时的熵值最大、液态时的次之、固态时的最小。

(2) 熵判据

体系有自发地向混乱度增加(即熵增, $\Delta S > 0$)的方向转变的倾向,但是,有些熵减的过程也能自发进行。因此不能只根据熵增或者熵减来判断反应的方向。

4. 复合判据

在等温、等压条件下的封闭体系中,化学反应总是向着自由能($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)减小的方向进行,直到体系达到平衡。

(1)当 $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ 时, $\Delta G < 0$,反应能自发进行。

(2)当 $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ 时, $\Delta G > 0$,反应不能自发进行。

(3)当 $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ 或 $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ 时,反应能否自发进行与温度有关。



小试牛刀

1. 下列说法中,正确的是 (D)

- A. 固体溶解是一个熵减小的过程
- B. 能够自发进行的反应一定是放热反应
- C. 能够自发进行的反应一定是熵增加的过程
- D. 同一物质气态时的熵值最大、液态时的次之、固态时的最小

【解析】A. 固体溶解的过程,体系混乱度增大,所以是熵增加的过程,A错误;B. 根据自由能公式,能够自发进行的反应不一定是放热反应,要考虑熵变,B错误;C. 能够自发进行的反应不一定是熵增加的过程,要考虑焓变,C错误;D. 同一物质气态时的熵值最大、液态时的次之、固态时的最小,D正确。

2. 下列判断反应自发性的描述正确的是 (B)

- A. 焓减少的反应一定可以自发进行
- B. 焓增加的反应可能自发进行
- C. 熵增加的反应一定可以自发进行
- D. 熵减少的反应一定不能自发进行

【解析】A. 根据 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 可知,焓减少的反应可能自发进行,A错误;B. 根据 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 可知,焓增加且熵增加的反应在高温下可能自发进行,B正确;C. 错误;D. 根据 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 可知,熵减少的反应可能自发进行,D错误。

3. 某反应 $A + B \rightleftharpoons C + D$ 在低温下能自发进行,在高温下不能自发进行,对该反应过程 ΔH 、 ΔS 的判断正确的是 (C)

- A. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$
- B. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
- C. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$
- D. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$

【解析】化学反应能否自发进行,取决于焓变和熵变的综合判据,当 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时,反应能自发进行。A. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$,一定存在 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,在任何温度下反应都能自发进行,A不符合题意;B. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$,高温下 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,则反应在高温下能自发进行,在低温下不能自发进行,B不符合题意;C. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$,低温下 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,则反应在低温下能自发进行,在高温下不能自发进行,C符合题意;D. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$,一定存在 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$,反应在任何温度下都不能自发进行,D不符合题意。

互动课堂



合作探究

探究1 自发反应

1. 化学反应的方向与焓变(ΔH)的关系

大多数放热反应($\Delta H < 0$)可以自发进行,但有些吸热反应($\Delta H > 0$)也能自发进行,因此,不能只根据放热或吸热来判断化学反应的方向。

2. 化学反应的方向与熵变的关系

(1)依据下表事实分析反应进行的方向与 ΔS 之间的关系:

化学反应	ΔS	能否自发进行
$\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ $2\text{KClO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{KCl(s)} + 3\text{O}_2(\text{g})$	> 0	能
$2\text{NO(g)} + 2\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ $4\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons 4\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$	< 0	能

(2) 自发反应与熵变的关系

大多数熵增的反应可以自发进行,但有些熵减的反应也能自发进行,因此,不能只根据熵增或熵减来判断化学反应的方向。

【例1】下列对熵的理解不正确的是 ()

- A. 同种物质气态时熵值最大,固态时熵值最小
B. 体系越有序,熵值越小;越混乱,熵值越大
C. 与外界隔离的体系,自发过程将导致体系的熵减小
D. 25 °C、1.01×10⁵ Pa 时,2N₂O₅(g)====4NO₂(g)+O₂(g) 是熵增反应

【答案】C

【解析】对于同种物质,由固→液→气三态熵值逐渐增大,故 A 正确;熵指的是体系混乱的程度,越混乱其熵值越大,故 B 正确;自发过程有熵增的倾向,故 C 错误;该反应前后气体分子数增多,熵值增大,故 D 正确。

点睛 解答此类问题只需掌握与熵相关的知识,依据概念、知识等进行判断即可。自发过程有熵增的倾向。

【变式训练1】“熵”表示体系的混乱程度,它的符号是“S”。下列变化中,ΔS<0 的是 (B)

- A. 3Fe(s)+4H₂O(g)====Fe₃O₄(s)+4H₂(g)
B. 2NO₂(g)====N₂O₄(l)
C. 2IBr(l)====I₂(s)+Br₂(g)
D. (NH₄)₂CO₃(s)====2NH₃(g)+CO₂(g)+H₂O(g)

【解析】选 B。选项 B 中的反应是由气体转化为液体的过程,混乱度减小,ΔS<0。

探究2 自由能(ΔG)与化学反应的方向

1. 利用 ΔG=ΔH-TΔS 判断化学反应的自发性

- (1)ΔG<0,反应能自发进行。
(2)ΔG=0,反应处于平衡状态。
(3)ΔG>0,反应不能自发进行。

2. 应用局限

综合考虑焓变和熵变可以判断反应自发进行的方向,但不能确定反应是否一定发生及发生的速率。

3. 复合判据的分析应用

- (1)当 ΔH<0,ΔS>0 时,ΔG<0,反应能自发进行。
(2)当 ΔH>0,ΔS<0 时,ΔG>0,反应不能自发进行。
(3)当 ΔH>0,ΔS>0 或 ΔH<0,ΔS<0 时,反应能否自发进行与温度有关。一般低温时以 ΔH 的影响为主,高温时以 ΔS 的影响为主。温度与反应方向的关系如下图所示:

ΔS ↑		ΔH →	
ΔH<0 ΔS>0 任何温度下反应 都能自发进行		ΔH>0 ΔS>0 高温下反应 能自发进行	
ΔH<0 ΔS<0 低温下反应 能自发进行	0	ΔH>0 ΔS<0 任何温度下反应 都不能自发进行	

【例2】下列反应中,一定不能自发进行的是 ()

- A. 2KClO₃(s)====2KCl(s)+3O₂(g)
ΔH=-78.03 kJ·mol⁻¹ ΔS=+1 110 J·mol⁻¹·K⁻¹
B. CO(g)====C(石墨,s)+ $\frac{1}{2}$ O₂(g)
ΔH=+110.5 kJ·mol⁻¹ ΔS=-89.36 J·mol⁻¹·K⁻¹
C. 4Fe(OH)₂(s)+2H₂O(l)+O₂(g)====4Fe(OH)₃(s)

$$\Delta H = -444.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta S = -280.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$\Delta H = +37.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta S = +184.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

【答案】B

【解析】A. ΔH<0,ΔS>0,则 ΔG=ΔH-TΔS<0,反应一定能自发进行,A 不符合题意;B. ΔH>0,ΔS<0,则 ΔG=ΔH-TΔS>0,反应一定不能自发进行,B 符合题意;C. ΔH<0,ΔS<0,若想使 ΔG=ΔH-TΔS<0,需在低温条件下进行反应,C 不符合题意;D. ΔH>0,ΔS>0,若想使 ΔG=ΔH-TΔS<0,需在高温条件下进行反应,D 不符合题意。

点睛 复合判据应用中的注意事项

(1)焓变和熵变都与反应的自发性有关,又都不能独立地作为自发性的判据,要判断反应进行的方向,必须综合考虑体系的焓变和熵变。

(2)根据 ΔH-TΔS<0 判断的只是反应自发进行的可能性,具体的反应能否实际发生,还涉及化学反应速率的问题。

【变式训练2】某反应 2AB(g)====C(g)+3D(g)在高温时能自发进行,在低温下不能自发进行,则该反应的正反应的 ΔH、ΔS 应为 (D)

- A. ΔH<0,ΔS<0 B. ΔH<0,ΔS>0
C. ΔH>0,ΔS<0 D. ΔH>0,ΔS>0

【解析】当 ΔG=ΔH-TΔS<0 时,反应可自发进行,反之则不可自发进行,则当 ΔH<0,ΔS<0 时,低温下反应能自发进行;当 ΔH<0,ΔS>0 时,反应一定能自发进行;当 ΔH>0,ΔS<0 时,反应一律不能自发进行;当 ΔH>0,ΔS>0 时,高温下反应能自发进行。综上所述,D 符合题意。

随堂小练

1. 下列过程是非自发的是 (B)

- A. 水由高处向低处流
B. 室温下水结成冰
C. 气体从高密度处向低密度处扩散
D. 煤气的燃烧

【解析】自然界中水由高处向低处流,气体从高密度处向低密度处扩散,煤气的燃烧,室温下水的融化都是自发的过程,其逆过程都是非自发的。

2. 下列关于化学反应的自发性和进行方向的说法正确的是 (B)

- A. 非自发反应在任何条件下都不能发生
B. 一定温度下,反应 Mg(l)+Cl₂(g)====MgCl₂(l)的 ΔH<0,ΔS<0
C. 由 ΔG=ΔH-TΔS 可知,所有放热反应都能自发进行
D. 只有不需要任何条件就能够自动进行的过程才是自发过程

【解析】A. 非自发反应在一定条件下也可发生,A 错误;B. 该反应为放热反应,且反应过程中气体分子数减小,ΔH<0,ΔS<0,B 正确;C. 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;D. 自发过程并不是不需要条件的过程,D 错误。

3. 下列过程一定不能自发进行的是 (D)

- A. $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$
 B. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H < 0$
 C. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H > 0$
 D. $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$

【解析】依据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知, 只要 $\Delta G < 0$, 反应就可能自发进行。A. $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta S > 0$, $\Delta H > 0$, 则高温时, $\Delta G < 0$, 该反应能自发进行; B. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta S < 0$, $\Delta H < 0$, 则低温时, $\Delta G < 0$, 该反应能自发进行; C. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta S > 0$, $\Delta H > 0$, 则高温时, $\Delta G < 0$, 该反应能自发进行; D. $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta S < 0$, $\Delta H > 0$, 所有温度下均有 $\Delta G > 0$, 该反应一定不能自发进行。

4. 研究化学反应进行的方向对于反应设计等具有重要意义, 下列说法正确的是 (D)

- A. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ 的反应在温度低时不能自发进行
 B. 在其他外界条件不变的情况下, 汽车排气管中使用催化剂, 可以改变产生尾气的反应方向
 C. 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在室温下不能自发进行, 说明该反应的 $\Delta H < 0$
 D. 常温下, 反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 不能自发进行, 则该反应的 $\Delta H > 0$

【解析】A. 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知, 对于 $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ 的反应都有 $\Delta G < 0$, 即在任何温度下反应均能自发进行, A

错误; B. 催化剂只能改变反应速率, 不能使平衡发生移动, 因此不改变反应进行的方向, B 错误; C. 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 中有气体生成, 即 $\Delta S > 0$, 由于室温下反应不能自发进行, 所以 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$, 即该反应的 $\Delta H > 0$, C 错误; D. 常温下, 反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 中气体体积增大, 即 $\Delta S > 0$, 由于常温下该反应不能自发进行, 所以 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$, 故 $\Delta H > 0$, D 正确。

5. 已知 $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$, 当 $T = 980 \text{ K}$ 时, $\Delta H - T\Delta S = 0$ 。当体系温度低于 980 K 时, 估计 $\Delta H - T\Delta S$ < (填“>”“<”或“=”)0, 所以正反应 自发 (填“自发”或“非自发”)进行; 当体系温度高于 980 K 时, $\Delta H - T\Delta S$ 的正负符号为 > (填“>”“<”或“=”)0。在冶金工业中, 以 C 作为还原剂, 温度高于 980 K 时的氧化物是以 CO 为主, 低于 980 K 时以 CO₂ 为主。

【解析】已知 $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$, 当 $T = 980 \text{ K}$ 时, $\Delta H - T\Delta S = 0$ 。因 ΔH 和 ΔS 值不变, 且 $\Delta S < 0$, 则 $\Delta H < 0$, 体系温度低于 980 K 时, $\Delta H - T\Delta S < 0$, 正反应能自发进行; 当体系温度高于 980 K 时, $\Delta H - T\Delta S > 0$, 逆反应能自发进行。故温度高于 980 K 时的氧化物以 CO 为主, 低于 980 K 时以 CO_2 为主。



温馨提示: 请自主完成课后作业(十)

课后作业 · 单独成册



第四节 化学反应的调控

自主预习



知新导学

1. 合成氨的调控

升高 温度、增大 压强、增大 反应物浓度及使用催化剂等,都可以使合成氨的反应速率增大;降低 温度、增大 压强、增大 反应物浓度等有利于提高平衡混合物中氨的含量。催化剂 可以增大反应速率,但不改变平衡混合物的组成。

2. 合成氨的条件

工业上通常采用 铁触媒、在 400~500 °C 和 10 MPa~30 MPa 的条件下合成氨。

3. 化学反应的调控

影响化学反应进行的因素有两个方面,首先是 参加反应的物质 的组成、结构和性质等本身因素,其次是温度、压强、浓度、催化剂等反应条件。化学反应的调控,就是通过 改变反应条件 使一个可能发生的反应按照某一方向进行。



小试牛刀

1. 工业合成氨的适宜条件中不包括 (A)

- A. 用浓硫酸吸收产物
- B. 用铁触媒作催化剂
- C. 温度为 400~500 °C
- D. 压强为 10 MPa~30 MPa

【解析】工业合成氨的反应为 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2\text{NH}_3$, 催

化剂不影响化学平衡,但可以加快反应速率,升高温度可以加快反应速率,该反应为放热反应,考虑反应平衡,温度不宜太高;增大压强可以加快反应速率,也可以促进化学平衡正向移动,但生产时的条件会限制压强。从反应速率和化学平衡两方面看,合成氨的适宜条件一般为:压强为 10 MPa~30 MPa,温度为 500 °C 左右,催化剂为铁触媒。用浓硫酸吸收氨会生成硫酸铵,故浓硫酸不适合吸收产物,故选 A。

2. 合成氨的反应是 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。下列方法能使产率增大的是 (D)

- A. 升高温度
- B. 降低压强
- C. 使用催化剂
- D. 及时分离出 NH_3

【解析】A. 该反应为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,反应进行程度减小,产率减小,A 不选;B. 该反应为气体体积减小的反应,降低压强,平衡逆向移动,反应进行程度减小,产率减小,B 不选;C. 使用催化剂,平衡不移动,不能使反应程度增大,产率不变,C 不选;D. 及时分离出 NH_3 , 减小生成物浓度,平衡正向移动,反应进行程度增大,产率增大,D 选。

3. 已知合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H < 0$, 工业上选择的适宜条件为 500 °C、铁触媒作催化剂、10 MPa~30 MPa。下列有关叙述正确的是 (D)

- A. 铁作催化剂可加快反应速率,且有利于平衡向合成氨的方向移动
- B. 将氨从混合气中分离,可加快反应速率,且有利于平衡向合成氨的方向移动
- C. 升高温度可以加快反应速率,所以工业生产中应尽可能地提高温度
- D. 增大压强可加快反应速率,且有利于平衡向合成氨的方向移动

【解析】A. 催化剂加快反应速率,但不影响平衡移动,A 错误;B. 将氨分离出,有利于平衡向合成氨的方向移动,但反应速率降低,B 错误;C. 升高温度可加快反应速率,但该反应的正反应是放热反应,升高温度平衡向逆反应方向移动,温度过高不利于氨的合成,C 错误;D. 该反应的正反应是气体体积减小的反应,增大压强,反应速率加快,平衡向正反应方向移动,有利于氨的合成,D 正确。

互动课堂



合作探究

探究 1 合成氨的最佳工艺

1. 工业合成氨的反应及其特点

(1) 反应原理

$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2\text{NH}_3(\text{g})$ 已知 298 K 时:

$\Delta H = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = -198.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(2) 反应特点

- ①可逆性:反应为可逆反应。
- ②体积变化:正反应是气体体积减小的反应。
- ③焓变: $\Delta H < 0$;熵变: $\Delta S < 0$ 。
- ④自发性:常温(298 K)下, $\Delta H - T\Delta S < 0$,能自发进行。

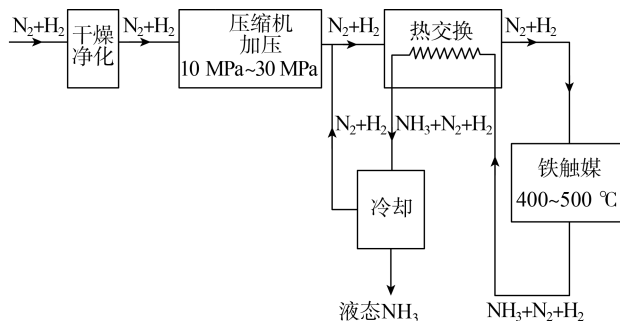
2. 合成氨的适宜条件

反应条件	对化学反应速率的影响	对平衡混合物中氨含量的影响	合成氨条件的选择
增大压强	增大反应速率	平衡正向移动,平衡混合物中氨的含量提高	增大压强,有利于氨的合成,但需要的动力大,对材料、设备的要求高,故采用的压强为 10 MPa~30 MPa

续表

反应条件	对化学反应速率的影响	对平衡混合物中氨含量的影响	合成氨条件的选择
升高温度	增大反应速率	平衡逆向移动, 平衡混合物中氨的含量降低	温度要适宜, 既要保证反应有较快的速率, 又要使反应物的转化率不能太低, 故采用的温度为 $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并且温度在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时催化剂的活性最大
使用催化剂	增大反应速率	没有影响	工业上一般选用铁触媒作催化剂

3. 合成氨的工艺流程



【例 1】下列关于工业合成氨反应的说法正确的是 ()

- A. 使用铁触媒作催化剂, 可提高合成氨反应的速率和平衡转化率
- B. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右比室温更有利于合成氨的反应, 提高 H_2 的平衡转化率
- C. 合成氨采用的压强为 $2\times 10^7\text{ Pa}\sim 5\times 10^7\text{ Pa}$, 因为该压强下铁触媒的活性最大
- D. 合成氨工业采用高压, 不仅能提高转化率, 还能缩短达到平衡的时间

【答案】D

【解析】A. 催化剂可提高合成氨反应的速率, 但不影响平衡移动, 故不影响平衡转化率, A 错误; B. 合成氨的反应是放热反应, 所以低温有利于平衡正向移动, 有利于提高 H_2 的平衡转化率, 但反应速率跟温度有关, 温度越高速率越大, 所以选取温度既要保证一定的速率, 又要保证平衡尽量向正反应方向移动, 同时还要确保催化剂的活性, 因为催化剂的活性跟温度有很大关系, 一般合成氨反应中选取 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的温度是为了保证催化剂的活性最大, 不是为了使化学平衡向正反应方向移动, B 错误; C. 合成氨的反应是分子数减小的反应, 高压有利于平衡向正反应方向移动, 且能提高正反应速率, 跟催化剂无关, C 错误; D. 据 C 项分析可知, 合成氨工业采用高压, 不仅能提高转化率, 还能缩短达到平衡的时间, D 正确。

【点睛】催化剂只能加快化学反应速率, 不改变化学平衡; 选择 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的温度, 主要是考虑催化剂的反应活性; 选择压强还要考虑能耗和设备的承受能力。

【变式训练 1】下列不符合工业合成氨生产实际的是 (D)

- A. 铁触媒作催化剂 B. N_2 、 H_2 循环使用
- C. NH_3 液化分离 D. 反应在常压下进行

【解析】A. 为加快反应速率, 合成氨生产中常用铁触媒作催化剂, A 正确; B. 为提高原料利用率, 合成氨生产中循环使用 N_2 、 H_2 , B 正确; C. NH_3 液化分离降低生成物浓度, 有利于平衡正向移动, C 正确; D. 合成氨反应在常压下不能进行, D 错误。

探究 2 化学反应的调控

1. 控制反应条件的目的

(1) 促进有利的化学反应: 通过控制反应条件, 可以加快化学反应速率, 提高反应物的转化率, 从而促进有利的化学反应进行。

(2) 抑制有害的化学反应: 通过控制反应条件, 也可以减缓化学反应速率, 减少甚至消除有害物质的产生或控制副反应的发生, 从而抑制有害的化学反应继续进行。

2. 控制反应条件的基本措施

(1) 控制化学反应速率的措施

通过改变反应体系的温度、溶液的浓度、气体的压强(或浓度)、固体的表面积以及使用催化剂等途径调控反应速率。

(2) 提高转化率的措施

通过改变可逆反应体系的温度、溶液的浓度、气体的压强(或浓度)等途径改变可逆反应的限度, 从而提高转化率。

【例 2】某工业生产中发生反应 $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{M}(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。下列有关该工业生产的说法正确的是 ()

- A. 工业上合成 M 时, 一定采用高压条件, 因为高压有利于 M 的生成
- B. 若物质 B 价廉易得, 工业上一般采用加入过量的 B 的方式以提高 A 和 B 的转化率
- C. 工业上一般采用较高温度合成 M, 因温度越高, 反应物的转化率越高
- D. 工业生产中常采用催化剂, 因为生产中使用催化剂可提高 M 的日产量

【答案】D

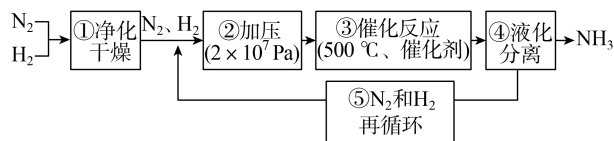
【解析】A. 虽然高压会使该反应的化学平衡正向移动, 但高压对设备的要求更高, 相应的能耗更高, 应综合各种因素采取合适的压强, 并不一定要高压, A 错误; B. 增加 B 可以提高 A 的转化率, 但 B 的转化率会降低, B 错误; C. 该反应焓变小于 0, 为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 反应物的转化率减小, C 错误; D. 使用催化剂可以提高反应速率, 在单位时间内生成更多的 M, 提高日产量, D 正确。

【点睛】工业生产上要综合考虑经济效益, 不仅要速率够快, 还要最大限度地利用原料, 同时考虑生产成本。

【变式训练 2】1913 年, 德国化学家哈伯发明了以低成本制造大量氨的方法, 从而大大满足了当时日益增长的人口对粮食的需求。下列是哈伯法的流程图, 其中为提高原料转化率而采

取的措施是

(B)



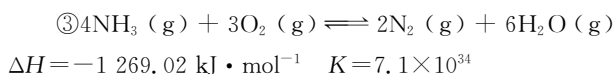
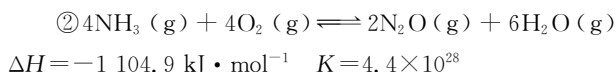
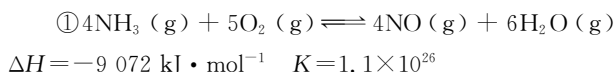
- A. ①②③ B. ②④⑤ C. ①③⑤ D. ②③④

【解析】合成氨的反应是气体分子数减小的、放热的可逆反应。①净化干燥的目的是减少副反应的发生,提高产物的纯度,不能提高转化率,①不符合题意;②增大压强,平衡向正反应方向移动,可提高原料的转化率,②符合题意;③催化剂只改变反应速率,不影响平衡状态,不能提高转化率,③不符合题意;④把生成物氨及时分离出来,可以促使平衡向正反应方向移动,提高反应物的转化率,④符合题意;⑤通过氮气和氢气的循环使用,可以提高原料的利用率,故⑤符合题意。选B。

探究3 化工生产适宜条件选择的一般原则

1. 从化学反应速率的角度分析,既不能过快,又不能太慢。
 2. 从化学平衡移动的角度分析,既要注意外界条件对反应速率和平衡影响的一致性,又要注意对二者影响的矛盾性。
 3. 从原料利用率的角度分析,增加易得廉价原料,提高难得高价原料的利用率,从而降低生产成本。
 4. 从实际生产能力的角度分析,如设备承受高温、高压能力等。
 5. 注意催化剂的活性对温度的限制。
 6. 总体要求:多、快、好、省。
- (1)多:生成的产品尽量要多,或使平衡尽量正向移动。
(2)快:按确定的目标方向反应,反应速率要快。
(3)好:反应原理要合理正确,也就是制备途径达到最好。
(4)省:原料利用率要高,省料、省时、省能源。

【例3】硝酸生产中,500 °C时,NH₃和O₂可能发生如下反应:



其中,②③是副反应。若要减少副反应,提高单位时间内NO的产率,最合理的措施是

- A. 增大O₂浓度 B. 使用合适的催化剂
C. 减小压强 D. 降低温度

【答案】B

【解析】A. 增大O₂浓度,氧气过量时与NO反应生成NO₂,则单位时间内NO的产率减小,A错误;B. 使用合适的催化剂,能增大反应速率,从而提高单位时间内NO的产率,B正确;C. 减小压强,反应速率减小,单位时间内NO的产率减小,C错误;D. 降低温度,反应速率减小,单位时间内NO的产率减小,D错误。

【点睛】解题时要顺应题目要求,不违背题目原理,若有与课本知识不符的说法,需要改变思维,按题目要求思考得出结论。

【变式训练3】工业制硫酸中的一步重要反应是SO₂在400~500 °C和常压下的催化氧化:2SO₂+O₂⇌2SO₃,这是一个正反应放热的可逆反应。如果反应在密闭容器中进行,下列相关说法中,错误的是

(D)

- A. 反应温度选择400~500 °C是从反应催化剂的催化活性、反应速率、反应限度等角度综合考虑的结果
B. 因为在常压下该反应的速率和SO₂的转化率已经很高了,所以选择常压条件主要是从生产成本角度考虑的
C. 为提高SO₂的转化率,应适当提高O₂的浓度
D. 使用催化剂是为了加快反应速率,提高SO₃的产率

【解析】化工生产中生产条件的选择主要从反应速率和原料的转化率两方面考虑,同时也要考虑实际情况如生产成本等。A. 选择温度时,从速率考虑需要高温,但是该反应是放热反应,升高温度,平衡逆向移动,原料的转化率降低,故选择400~500 °C是从反应催化剂的催化活性、反应速率、反应限度等角度综合考虑的结果,A正确;B. 在SO₂的催化氧化中,常压下SO₂的转化率很高,增大压强会增加成本,B正确;C. 反应2SO₂+O₂⇌2SO₃中,适当增大O₂的量,可以提高SO₂的转化率,C正确;D. 使用催化剂可加快化学反应的速率,缩短反应的时间,提高生产效率,但不能提高SO₃的产率,D错误。

随堂小练

1. 现有可逆反应CO(g)+2H₂(g)⇌CH₃OH(g) ΔH<0,为了增加甲醇的产量,工厂应采取的措施是
- A. 高温、高压 B. 低温、低压
C. 适宜温度、高压、催化剂 D. 低温、高压、催化剂

【解析】由CO(g)+2H₂(g)⇌CH₃OH(g) ΔH<0可知,该反应为气体分子数减小的、放热的可逆反应,高温将会使平衡逆向移动,不利于提高甲醇的产量,但温度太低,反应速率太慢,也不利于提高单位时间内的产量,所以温度应适当;高压会使平衡正向移动,从而提高甲醇的产量;催化剂不能改变生成物的产量,但可提高平衡前单位时间内生成物的产量。据此分析可知答案选C。

2. 下列有关合成氨工业的叙述,能够用勒夏特列原理解释的是
- A. 加入催化剂可以提高单位时间内氨的产量
B. 高压比常压条件更有利于合成氨的反应
C. 500 °C高温比室温更有利于合成氨的反应
D. N₂和H₂按物质的量之比为1:2.8混合,更有利于氨的合成

【解析】A. 催化剂不能使平衡发生移动,只能改变化学反应速率和缩短达到平衡的时间,故加入催化剂可以提高单位时间内氨的产量,不能用勒夏特列原理解释,A不符合题意;B. 工业上合成氨的反应为N₂(g)+3H₂(g) $\xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}}$ 2NH₃(g),

正反应是一个气体体积减小的反应,故高压比常压条件更有利于合成氨的反应,能用勒夏特列原理解释,B符合题意;C.合成氨反应的正反应是一个放热反应,故室温比500℃高温更有利于合成氨的反应,而工业上采用500℃高温是出于催化剂活性和反应速率的考虑,C不符合题意;D. N_2 和 H_2 按物质的量之比为1:2.8混合,减小 H_2 的物质的量,平衡向逆反应方向移动,不利于氨的合成,不能用勒夏特列原理解释,而工业上减小 H_2 的物质的量,主要是为了通过增大廉价原料 N_2 的用量来提高难得的原料 H_2 的利用率,D不符合题意。

3. N_2 和 H_2 生成 NH_3 的反应为 $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

$\Delta H(298\text{ K}) = -46.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在铁触媒的催化作用下的反应历程如下(*表示吸附态)。

化学吸附: $N_2(g) \rightarrow 2N^*$; $H_2(g) \rightarrow 2H^*$ 。

表面反应: $N^* + H^* \rightleftharpoons NH^*$; $NH^* + H^* \rightleftharpoons NH_2^*$; $NH_2^* + H^* \rightleftharpoons NH_3^*$ 。

脱附: $NH_3^* \rightleftharpoons NH_3(g)$ 。

其中, N_2 的吸附分解反应活化能高、反应速率慢,决定了合成氨的整体反应速率。请回答下列问题:

(1)下列有利于提高合成氨平衡产率的条件有 AD (填字母)。

A. 低温 B. 高温 C. 低压 D. 高压 E. 催化剂

(2)实际生产中,常用铁触媒作催化剂,控制温度为773 K左右,压强为 3.0×10^7 Pa左右,原料气中 N_2 和 H_2 物质的量之比为1:2.8。分析说明原料气中 N_2 过量的两个理由:

原料气中 N_2 相对易得,适度过量有利于提高 H_2 的转化率;
 N_2 的吸附分解是决定反应速率的步骤,适度过量有利于提高整体反应速率。

(3)下列关于合成氨工艺的理解,错误的是 B (填字母)。

A. 合成氨反应在不同温度下的 ΔH 和 ΔS 都小于零
B. 当温度、压强一定时,在原料气(N_2 和 H_2 的比例不变)中添加少量稀有气体,有利于提高平衡转化率
C. NH_3 易液化,不断将液氨移去,有利于平衡正向移动
D. 分离空气可得 N_2 ,通过天然气和水蒸气转化可得 H_2 ,原料气须经过净化处理,以防止催化剂中毒和发生安全事故

【解析】由分析可知,空气中含有大量氮气,增加氮气的量可以提高氢气的转化率,反应历程中 N_2 在铁触媒催化剂上的吸

附是决定反应速率的步骤。(1) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$ $\Delta H(298\text{ K}) = -46.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,该反应是气体分子数减小的放热反应。A. 低温有利于平衡正向移动,提高氨的产率,A正确;B. 高温有利于平衡逆向移动,不利于提高氨的产率,B错误;C. 低压有利于平衡逆向移动,不利于提高氨的产率,C错误;D. 高压有利于平衡正向移动,有利于提高氨的产率,D正确;E. 催化剂只改变反应速率,不影响化学平衡,不能提高产率,E错误。答案为AD。

(2)原料中 N_2 和 H_2 物质的量之比为1:2.8,原料气中 N_2 过量的两个理由:原料气中 N_2 相对易得,适度过量有利于提高 H_2 的转化率; N_2 在铁触媒催化剂上的吸附是决定反应速率的步骤,适度过量有利于提高整体反应速率。

(3)A. $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$ $\Delta H(298\text{ K}) = -46.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,该反应是气体分子数减小的放热反应,合成氨反应在不同温度下的 ΔH 和 ΔS 都小于零,A正确;B. 当温度、压强一定时,在原料气(N_2 和 H_2 的比例不变)中添加少量稀有气体,总压不变,分压减小,平衡逆向移动,不能提高平衡转化率,B错误;C. NH_3 分子间较强的分子间作用力可使其液化,不断将液氨移去,利于平衡正向移动,C正确;D. 合成氨的反应在合成塔中发生,原料气中的 N_2 从空气中分离得来,先将空气液化,再蒸馏得 N_2 ,甲烷与水在高温、催化剂条件下生成CO和 H_2 ,原料气须经过净化处理,以防止催化剂中毒和发生安全事故,D正确。



温馨提示:请自主完成课后作业(十一)

课后作业·单独成册

三、知能拓展

重难突破

▶要点1 探究影响化学反应速率因素的解题策略

1. 确定变量

解答这类题目时首先要认真审题,理清影响实验探究结果的因素有哪些。

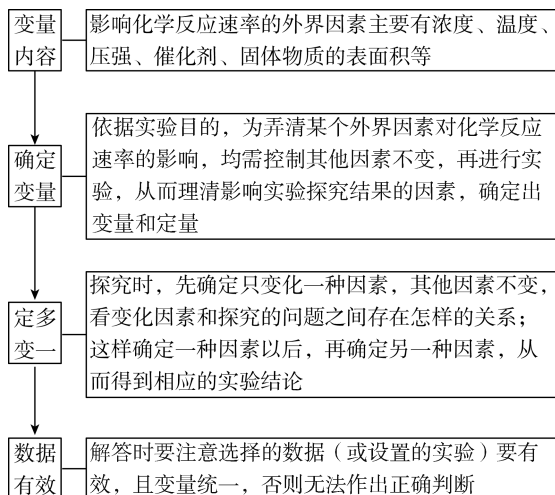
2. 定多变一

在探究时,应该先确定其他的因素不变,只变化一种因素,看这种因素与探究的问题存在怎样的关系;这样确定一种因素以后,再确定另一种因素,通过分析每种因素与所探究问题之间的关系,得出所有影响因素与所探究问题之间的关系。

3. 数据有效

解答时要注意选择的数据(或设置的实验)要有效,且变量统一,否则无法作出正确判断。

4. 解题策略



【例1】某学习小组,用稀 HNO_3 与大理石反应过程中质量减小的方法,探究影响反应速率的因素。所用稀 HNO_3 浓度为 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,大理石有细颗粒与粗颗粒两种规格,实验温度为 298 K 、 308 K ,每次实验稀 HNO_3 的用量为 25.00 mL 、大理石用量为 10.00 g 。

实验设计如下表所示:

编号	T	大理石规格	稀 HNO_3 浓度
①	298 K	粗颗粒	$2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
②	298 K	粗颗粒	$1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
③	308 K	粗颗粒	$2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
④	298 K	细颗粒	$2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

将相应的实验目的填入下列空格中:

(1)实验①和②探究_____对该反应速率的影响;

(2)实验①和③探究_____对该反应速率的影响;

(3)实验①和④探究_____对该反应速率的影响。

【答案】(1) HNO_3 的浓度 (2)温度 (3)固体颗粒大小

【解析】根据影响反应速率因素中的变量与不变量分析判断实验目的。(1)实验①和②的大理石规格、反应温度都相同,只有稀 HNO_3 浓度不同,则探究的是浓度对反应速率的影响。

(2)实验①和③的大理石规格、稀 HNO_3 浓度都相同,只有温度不同,则探究的是温度对反应速率的影响。

(3)实验①和④的温度、稀 HNO_3 浓度都相同,只有大理石规格不同,则探究的是固体颗粒大小对反应速率的影响。

【变式训练1】(1)化学反应速率可通过实验测定。

①要测定不同反应时刻反应物或生成物的浓度,可通过观察和测量体系中的某一物质的相关性质,再进行适当的转换和计算而得到。如比较锌粒与不同浓度硫酸反应时的速率,可通过测定收集等体积 H_2 需要的时间来实现。

②在 KMnO_4 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应中,可通过观察单位时间内溶液颜色(或气泡)的变化来测定该反应的速率;写出该反应的离子方程式: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

③在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 的反应中,该反应速率的快慢可通过出现浑浊的时间来判断。

(2)已知 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 。某同学利用控制变量法探究影响硫代硫酸钠与稀硫酸反应速率的因素时,设计了如下系列实验:

实验序号	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		稀硫酸		H_2O
		V/mL	c/(mol·L ⁻¹)	V/mL	c/(mol·L ⁻¹)	
I	20	10.0	0.10	10.0	0.50	0
II	40	V_1	0.10	V_2	0.50	V_3
III	20	V_4	0.10	4.0	0.50	V_5

①实验 I 和 II 可探究温度对反应速率的影响,因此 V_1 和 V_3 分别是 10.0 mL 、 0 mL 。

②实验 I 和 III 可探究硫酸浓度对反应速率的影响,因此 $V_5 = 6.0 \text{ mL}$ 。

【解析】根据题中信息,由反应现象与速率关系进行判断。

(1)①比较锌粒与不同浓度硫酸反应时的速率,可通过测定收集等体积 H_2 需要的时间来实现。②在 KMnO_4 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应中, MnO_4^- 是紫红色的, Mn^{2+} 是无色的,还生成 CO_2 气体,故可通过观察单位时间内溶液颜色的变化或生成的气体来测定该反应的速率,即 KMnO_4 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 发生氧化还原反应,生成 Mn^{2+} 、 CO_2 和 H_2O ,离子方程式为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。③在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 的反应中,生成 S 沉淀,故可以通过出现浑浊需要的时间来判断该反应速率的快慢。

(2)①实验 I 和 II 的温度不同,故可探究温度对反应速率的影响;而要探究温度对反应速率的影响,则必须保持其他影响因素一致,即加入的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的量相同,故 $V_1 = 10.0 \text{ mL}$,加入的硫酸的量相同,故 $V_2 = 10.0 \text{ mL}$,加入水后溶液的体积一样,故 $V_3 = 0$ 。②实验 I 和 III 加入的硫酸的量不同,故可探究浓度对反应速率的影响;而要探究硫酸的浓度对

反应速率的影响,则必须保持其他影响因素一致,即加入的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的量相同,故 $V_4=10.0\text{ mL}$,溶液总体积也必须相同,故加入的水的体积 $V_5=6.0\text{ mL}$ 。

要点2 极端假设法确定各物质浓度范围

对于可逆反应进行一段时间后各物质浓度的判断,可采用极端假设法,即假设反应正向或逆向进行到底,求出各物质浓度的最大值和最小值,从而确定它们的浓度范围。如在密闭容器中进行反应 $\text{X}_2(\text{g}) + \text{Y}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$,已知 X_2 、 Y_2 、 Z 的起始浓度分别为 0.1 mol/L 、 0.3 mol/L 、 0.2 mol/L 。

假设反应正向进行到底:

	$\text{X}_2(\text{g}) + \text{Y}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$		
起始浓度/(mol·L ⁻¹)	0.1	0.3	0.2
变化浓度/(mol·L ⁻¹)	0.1	0.1	0.2
终态浓度/(mol·L ⁻¹)	0	0.2	0.4

假设反应逆向进行到底:

	$\text{X}_2(\text{g}) + \text{Y}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$		
起始浓度/(mol·L ⁻¹)	0.1	0.3	0.2
变化浓度/(mol·L ⁻¹)	0.1	0.1	0.2
终态浓度/(mol·L ⁻¹)	0.2	0.4	0

平衡体系中各物质的浓度范围为 $0 < c(\text{X}_2) < 0.2$, $0.2 < c(\text{Y}_2) < 0.4$, $0 < c(\text{Z}) < 0.4$ 。

【例2】一定条件下,对于可逆反应 $\text{X}(\text{g}) + 3\text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$,若 X 、 Y 、 Z 的起始浓度分别为 $c_1\text{ mol/L}$ 、 $c_2\text{ mol/L}$ 、 $c_3\text{ mol/L}$ (均不为零),达到平衡时, X 、 Y 、 Z 的浓度分别为 0.1 mol/L 、 0.3 mol/L 、 0.08 mol/L ,则下列判断正确的是()

- A. $c_1 : c_2 = 3 : 1$
 B. 平衡时, Y 和 Z 的生成速率之比为 $2 : 3$
 C. X 、 Y 的转化率不相等
 D. c_1 的取值范围为 $0 < c_1 < 0.14$

【答案】D

【解析】假设 X 浓度的变化量为 $x\text{ mol/L}$,则:

	$\text{X}(\text{g}) + 3\text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$		
起始浓度/(mol·L ⁻¹)	c_1	c_2	c_3
变化浓度/(mol·L ⁻¹)	x	$3x$	$2x$
平衡浓度/(mol·L ⁻¹)	0.1	0.3	0.08

若反应正向进行,则有关系式 $c_1 - x = 0.1$, $c_2 - 3x = 0.3$, $c_3 + 2x = 0.08$;若反应逆向进行,则有关系式 $c_1 + x = 0.1$, $c_2 + 3x = 0.3$, $c_3 - 2x = 0.08$ 。

A. 根据关系式可知 $c_1 : c_2 = 1 : 3$,A 错误。B. 平衡时, Y 和 Z 的生成速率之比应为化学计量数之比,即为 $3 : 2$,B 错误。C. 因为 $c_1 : c_2 = 1 : 3$,所以 X 、 Y 的转化率相同,C 错误。D. 根据关系式可知,若 $c_3 = 0$,则根据 $c_3 + 2x = 0.08$,解得 $x = 0.04$, $c_1 - x = 0.1$,解得 $c_1 = 0.14$;若 $c_1 = 0$, $c_1 + x = 0.1$,则 $x = 0.1$,根据 $c_2 + 3x = 0.3$, $c_3 - 2x = 0.08$ 可知, $c_2 = 0$, $c_3 = 0.28$,所以 $0 < c_1 < 0.14$,D 正确。

【变式训练2】在密闭容器中进行反应 $\text{X}_2(\text{g}) + \text{Y}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$,已知 X_2 、 Y_2 、 Z 的起始浓度分别为 0.1 mol/L 、 0.3 mol/L 、 0.2 mol/L ,在一定条件下,当反应达到平衡时,各物质的浓度有可能是 (C)

- A. Y_2 为 0.2 mol/L B. X_2 为 0.2 mol/L
 C. Y_2 为 0.35 mol/L D. Z 为 0.4 mol/L

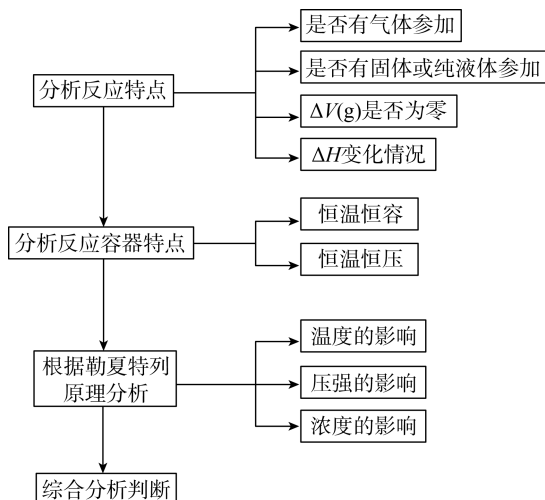
【解析】 X_2 、 Y_2 、 Z 的起始浓度分别为 0.1 mol/L 、 0.3 mol/L 、 0.2 mol/L ,但不确定反应开始时的进行方向,因此需要对进行方向分类讨论,然后根据极端假设法判断达到平衡时各物质的可能浓度。若反应开始时向右进行,且 $\text{X}_2(\text{g})$ 完全消耗,则平衡时 $c(\text{X}_2) = 0$, $c(\text{Y}_2) = 0.2\text{ mol/L}$, $c(\text{Z}) = 0.4\text{ mol/L}$,但该反应是可逆反应,反应物不可能完全转化,因此达到平衡时, $0 < c(\text{X}_2) < 0.1\text{ mol/L}$, $0.2\text{ mol/L} < c(\text{Y}_2) < 0.3\text{ mol/L}$, $0.2\text{ mol/L} < c(\text{Z}) < 0.4\text{ mol/L}$;若反应开始时向左进行,且 $\text{Z}(\text{g})$ 完全消耗,则平衡时 $c(\text{Z}) = 0$, $c(\text{Y}_2) = 0.4\text{ mol/L}$, $c(\text{X}_2) = 0.2\text{ mol/L}$,但该反应是可逆反应,反应物不可能完全转化,因此达到平衡时, $0.1\text{ mol/L} < c(\text{X}_2) < 0.2\text{ mol/L}$, $0.3\text{ mol/L} < c(\text{Y}_2) < 0.4\text{ mol/L}$, $0 < c(\text{Z}) < 0.2\text{ mol/L}$ 。因此当反应达到平衡时,各物质的浓度有可能是 $0 < c(\text{X}_2) < 0.1\text{ mol/L}$, $0.2\text{ mol/L} < c(\text{Y}_2) < 0.4\text{ mol/L}$, $0 < c(\text{Z}) < 0.4\text{ mol/L}$,综上所述,选 C。

要点3 化学平衡的移动

1. 若其他条件不变,改变下列条件对化学平衡的影响如下:

改变的条件(其他条件不变)			化学平衡移动的方向
浓度	增大反应物浓度或减小生成物浓度		向正反应方向移动
	减小反应物浓度或增大生成物浓度		向逆反应方向移动
压强(对有气体参加的反应)	反应前后气体体积改变	增大压强	向气体分子总数减小的方向移动
		减小压强	向气体分子总数增大的方向移动
	反应前后气体体积不变	改变压强	平衡不移动
温度	升高温度		向吸热反应方向移动
	降低温度		向放热反应方向移动
催化剂	同等程度地改变 $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$,平衡不移动		

2. 判断化学平衡移动方向的思维模型



【例3】将 NO_2 装入带活塞的密闭容器中,当反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 达到平衡后,改变下列一个条件,其中叙述正确的是 ()

- A. 升高温度,气体颜色加深,则此反应为吸热反应
B. 慢慢压缩气体体积,平衡向右移动,混合气体颜色变浅
C. 慢慢压缩气体体积,若体积减小一半,则压强增大,但小于原来的两倍
D. 恒温恒容时,充入稀有气体,压强增大,平衡向右移动,混合气体的颜色变浅

【答案】C

【解析】A. 升高温度,平衡向吸热反应方向移动,如果气体颜色加深,则平衡向逆反应方向移动,所以此反应为放热反应, A 错误; B. 慢慢压缩气体体积,相当于增大压强,平衡向气体体积减小的方向移动,但平衡时混合气体颜色比原来深, B 错误; C. 慢慢压缩气体体积,若体积减小一半,则压强增大,平衡向气体体积减小的方向移动,虽然压强增大,但平衡时压强小于原来的两倍, C 正确; D. 恒温恒容时,充入少量稀有气体,压强增大,但反应物浓度不变,所以平衡不移动,混合气体颜色不变, D 错误。

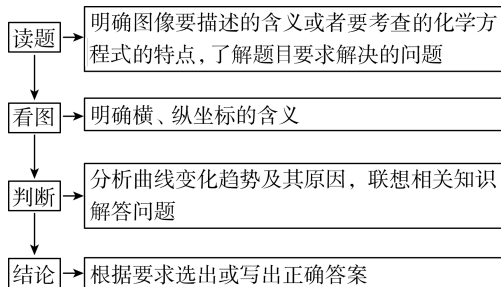
【变式训练 3】一定条件下: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。在测定 NO_2 的相对分子质量时,下列条件中,测定结果误差最小的是 (D)

- A. 温度 0°C 、压强 50 kPa B. 温度 130°C 、压强 300 kPa
C. 温度 100°C 、压强 100 kPa D. 温度 130°C 、压强 50 kPa

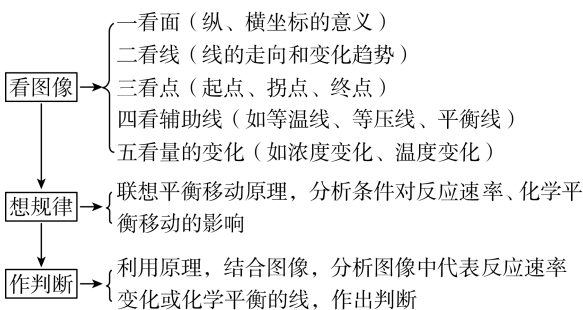
【解析】已知 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ $\Delta H < 0$,则升高温度和降低压强均有利于平衡逆向移动,尽可能地使 NO_2 的含量增大,这样测定 NO_2 的相对分子质量时误差最小,则选项 D 符合题意。

▶ 要点 4 解答化学平衡图像题的思路、步骤与技巧

1. 解题思路



2. 解题步骤



3. 解题方法

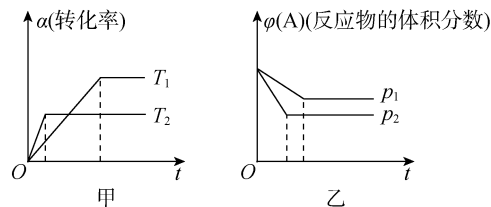
(1)“定一议二”

确定化学平衡图像中横坐标、纵坐标和曲线所表示的三个量的意义。确定横坐标所表示的量后,讨论纵坐标与曲线的关

系,或确定纵坐标所表示的量后,讨论横坐标与曲线的关系。

(2)“先拐先平,数值大”

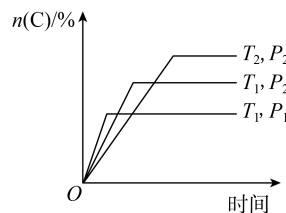
在同一化学反应(横坐标为时间)的化学平衡图像中,先出现拐点的反应先达到平衡,先出现拐点的曲线表示的温度较高(如图甲)或表示的压强较大(如图乙)。



甲表示: a. $T_2 > T_1$; b. 正反应为放热反应。

乙表示: a. $p_1 < p_2$; b. 正反应为气体体积缩小的反应。

【例4】已知可逆反应 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ $\Delta H = Q\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,生成物 C 的物质的量百分数与时间的关系如图所示,下列判断正确的是 ()

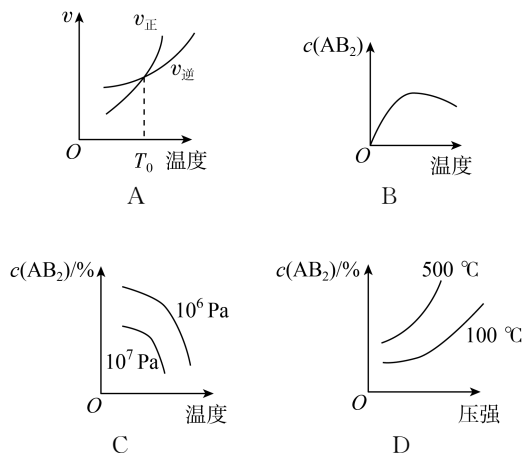


- A. $T_1 > T_2, Q > 0$
B. $T_1 < T_2, Q < 0$
C. $P_1 > P_2, a + b < p + q$
D. $P_1 < P_2, a + b > p + q$

【答案】C

【解析】依据“先拐先平,数值大”原则,可以得出:温度 $T_1 > T_2$,压强 $P_1 > P_2$ 。A. 在压强 P_2 下,由 T_1 到 T_2 ,温度降低,生成物 C 的百分含量增大,平衡正向移动,依据勒夏特列原理,降温平衡向放热反应方向移动,可以得出 $Q < 0$, A 错误; B. 由分析可知, $T_1 > T_2$, B 错误; C. 在 T_1 温度下,由 P_1 到 P_2 ,压强减小,生成物 C 的百分含量增大,平衡正向移动,依据勒夏特列原理,减压平衡向气体体积增大的方向移动,可以得出 $a + b < p + q$, C 正确; D. 由分析可知, $P_1 > P_2$, D 错误。

【变式训练 4】对于反应 $\text{A}_2(\text{g}) + 2\text{B}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AB}_2(\text{g})$ (正反应为放热反应),下列各图所表示的变化符合勒夏特列原理的是 (B)



【解析】A. 升高温度, 平衡逆向移动, 逆反应速率应大于正反应速率, 图示变化不符合勒夏特列原理, A 错误。B. 最高点时该反应达到平衡状态, 升高温度, 平衡逆向移动, 生成物浓度应降低, 图示变化符合勒夏特列原理, B 正确。C. 该反应的正反应是放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 生成物含量应降低; 该反应前后气体体积减小, 增大压强, 平衡正向移动, 生成物含量应增大, 图示变化不符合勒夏特列原理, C 错误。D. 增大压强, 平衡正向移动, 生成物含量应升高; 升高温度, 平衡逆向移动, 生成物含量应降低, 图示变化不符合勒夏特列原理, D 错误。

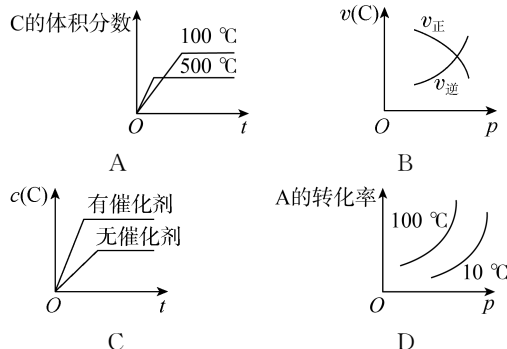
拓展提升

1. 在实验或生活中为了控制反应速率, 下列做法不正确的是 (D)

- A. 用氯酸钾制取氧气时可加入少量的高锰酸钾以加快反应速率
B. 为加快制取氢气的速率用粗锌粒代替纯锌粒
C. 为了延长食品的保质期在食品包装袋中加入硅胶、硫酸亚铁
D. 为降低硫酸与 Cu 反应制备 SO_2 的速率可以用稀硫酸代替浓硫酸

【解析】A. 由于氯酸钾和高锰酸钾混合加热后, 高锰酸钾会分解成锰酸钾、二氧化锰、氧气, 氯酸钾在高锰酸钾分解出的二氧化锰的催化下会分解成氯化钾和氧气, 加快了反应速率, A 正确; B. 粗锌 (含碳) 可与电解质溶液组成原电池, 加快反应速率, B 正确; C. 硅胶 (具有吸湿性) 能吸收水分, 硫酸亚铁能吸收氧气, 减慢了食品氧化变质的速率, C 正确; D. 铜与稀硫酸不发生反应, D 错误。

2. 对于可逆反应 $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$ $\Delta H < 0$, 下列图像表达正确的为 (A)



【解析】A. 该反应为放热反应, 升高温度, 反应速率加快, 达到平衡的时间减小, 平衡向逆反应方向移动, C 的体积分数减小, A 正确; B. 压强增大时, 正、逆反应速率都增大, B 错误; C. 使用催化剂, 化学平衡不移动, C 的平衡浓度不变, C 错误; D. 该反应是气体体积减小的放热反应, 增大压强, A 的转化率增大, 升高温度, A 的转化率减小, D 错误。

3. 某温度下, 将 2 mol A 和 3 mol B 充入体积为 1 L 的密闭容器中, 发生反应 $a\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 。反应达到平衡后, C 的浓度为 3 mol/L。压缩容器体积, 使容器的体积减小一半, 建立新的平衡时, B 的浓度为 2 mol/L。则化学方程式中 a 的数值为 (B)

- A. 1 B. 2 C. 3 D. 4

【解析】依据化学平衡三段式列式计算 B 的平衡浓度, 结合缩小体积增大压强, 依据平衡移动原理判断。将 2 mol A 和

3 mol B 充入体积为 1 L 的密闭容器中, 发生如下反应: $a\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 。反应达到平衡后, C 的浓度为 3 mol/L, 物质的量为 3 mol, 依据平衡三段式计算:

	$a\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$			
起始量/mol	2	3	0	0
变化量/mol	a	2	3	1
平衡时的量/mol	2-a	1	3	1

则 B 的平衡浓度为 1 mol/L; 压缩容器体积, 使容器的体积减小一半, 建立新的平衡时, B 的浓度为 2 mol/L, 说明平衡未发生移动。依据平衡移动原理, 增大压强, 平衡不移动, 说明反应前后气体体积不变, $a=2$, 故选 B。

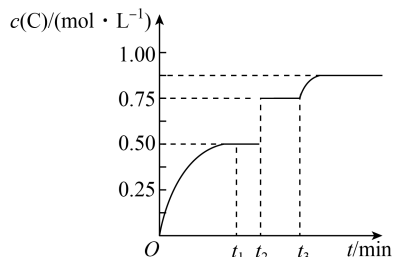
4. 将 5 mL 0.005 mol/L FeCl_3 溶液和 5 mL 0.015 mol/L KSCN 溶液混合, 达到平衡后呈红色。再将混合液分为 5 份, 分别进行如下实验。下列说法不正确的是 (B)

实验①: 滴加 4 滴水, 振荡
实验②: 滴加 4 滴饱和 FeCl_3 溶液, 振荡
实验③: 滴加 4 滴 1 mol/L KCl 溶液, 振荡
实验④: 滴加 4 滴 1 mol/L KSCN 溶液, 振荡
实验⑤: 滴加 4 滴 6 mol/L NaOH 溶液, 振荡

- A. 对比实验①和②, 是为了证明增加反应物浓度, 平衡发生正向移动
B. 对比实验①和③, 是为了证明增加反应物浓度, 平衡发生逆向移动
C. 对比实验①和④, 是为了证明增加反应物浓度, 平衡发生正向移动
D. 对比实验①和⑤, 是为了证明减少反应物浓度, 平衡发生逆向移动

【解析】A. 对比实验①和②, 增加了反应物 Fe^{3+} 的浓度, 平衡正向移动, A 正确; B. 对比实验①和③, 仅仅是增加了 Cl^- 的浓度, 但反应的实质是 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$, 参与反应的离子浓度不变, 平衡不发生移动, B 错误; C. 对比实验①和④, 增加了反应物 SCN^- 的浓度, 平衡正向移动, C 正确; D. 对比实验①和⑤, OH^- 与 Fe^{3+} 反应, 减少反应物 Fe^{3+} 的浓度, 平衡逆向移动, D 正确。

5. 一定温度下, 将 1 mol A(g) 和 1 mol B(g) 充入 2 L 密闭容器中发生反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons x\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{s})$ $\Delta H < 0$, 在 t_1 时刻达到平衡。在 t_2 、 t_3 时刻分别改变反应的一个条件, 测得容器中 C 的浓度随时间的变化如图所示。下列有关说法正确的是 (D)



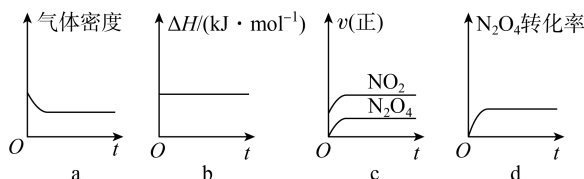
- A. t_2 时刻改变的条件是使用催化剂
 B. $t_1 \sim t_2$ 、 $t_2 \sim t_3$ 平衡常数均为 0.25
 C. t_3 时刻改变的条件一定是增大反应物的浓度
 D. t_3 时刻的 $v_{\text{逆}}$ 可能小于 t_2 时刻的 $v_{\text{逆}}$

【解析】A. t_2 时刻 C 的浓度瞬间增大, $t_2 \sim t_3$ 阶段 C 的浓度不变, 说明平衡不移动, 应是增大压强造成的, 压强不影响该平衡, 所以有 $x+1+1=2$, 加入催化剂不改变化学平衡, C 的浓度不发生变化, A 错误; B. $t_1 \sim t_3$ 间温度相同, 平衡常数相同, 可计算 $t_1 \sim t_2$ 的平衡常数, 列三段式如下:

	$A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(s)$		
起始量/(mol · L ⁻¹)	0.5	0.5	0
转化量/(mol · L ⁻¹)	0.25	0.25	0.5
平衡时的量/(mol · L ⁻¹)	0.25	0.25	0.5

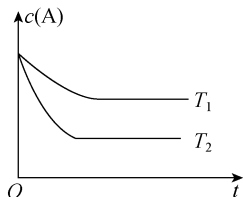
$t_1 \sim t_2$ 阶段 $K = \frac{c^2(C)}{c(A) \times c(B)} = \frac{0.5^2}{0.25 \times 0.25} = 4$, B 错误;

- C. 正反应放热, 降低温度或增加 A(或 B) 的物质的量, 平衡均正向移动, C 的浓度随时间而增大, 由图像可知, C 的反应速率降低了, 所以 t_3 时刻改变的条件可能是降低温度, C 错误; D. 正反应放热, 降低温度, 平衡正向移动, C 的浓度增大, 由图像可知, C 的反应速率降低, 所以 t_3 时刻改变的条件可能是降低温度, 即 t_3 时刻的 $v_{\text{逆}}$ 小于 t_2 时刻的 $v_{\text{逆}}$, D 正确。
6. (1) 偏二甲肼与 N_2O_4 是常用的火箭推进剂, 二者发生反应 $(CH_3)_2NNH_2(l) + 2N_2O_4(l) \rightleftharpoons 2CO_2(g) + 3N_2(g) + 4H_2O(g)$ (I)。火箭残骸中常出现红棕色气体, 原因是 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ (II), 当温度升高时, 气体颜色变深, 则反应 II 为 吸热 (填“吸热”或“放热”) 反应。一定温度下, 反应 II 的焓变为 ΔH , 现将 1 mol N_2O_4 充入一恒压密闭容器中, 下列示意图正确且能说明反应达到平衡状态的是 ad (填字母)。



若在相同温度下, 上述反应改为在体积为 1 L 的恒容密闭容器中进行, 反应 3 s 后 NO_2 的物质的量为 0.6 mol, 则 0~3 s 内的平均反应速率 $v(N_2O_4) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

- (2) 反应 $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ 在容积为 1.0 L 的密闭容器中进行, A 的初始浓度为 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。温度 T_1 和 T_2 下 A 的浓度与时间的关系如下图所示。回答下列问题:



上述反应的温度 T_1 小于 (填“大于”“小于”或“等于”) T_2 ; 若温度为 T_2 时, 5 min 后反应达到平衡, A 的转化率为 70%, 则平衡时体系总的物质的量为 0.085 mol。

【解析】(1) 当温度升高时, 气体颜色变深, 则说明平衡正向移动, 根据升高温度, 平衡向吸热反应方向移动可知, 反应 II 为吸热反应。恒压条件下随着反应的进行, 混合气体物质的量增大, 则容器体积增大, a. 反应前后气体总质量不变、容器体积增大, 则气体密度减小, 当混合气体密度不变时, 该反应达到平衡状态, a 正确; b. 反应焓变只与反应物和生成物总能量之差有关, 所以该反应的焓变始终不变, 不能据此判断是否达到平衡状态, b 错误; c. 随着反应的进行, 反应物的正反应速率应减小、生成物的正反应速率应增大, 与图像不符, c 错误; d. 随着反应的进行, 反应物转化率增大, 当反应物转化率不变时, 反应达到平衡状态, d 正确。

$0 \sim 3 \text{ s}$ 内的平均反应速率 $v(NO_2) = \frac{0.6-0}{3-0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 相同时间内 N_2O_4 的平均反应速率 $v(N_2O_4) = \frac{1}{2} v(NO_2) = \frac{1}{2} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(2) 升高温度, 化学反应速率加快, 反应达到平衡的时间缩短, 据图可知, 温度 T_1 小于 T_2 ; A 的初始物质的量 = $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.0 \text{ L} = 0.050 \text{ mol}$, 平衡时 A 的转化率为 70%, 则转化的 $n(A) = 0.050 \times 70\% = 0.035 \text{ mol}$, 据题有:

	$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$		
起始量/mol	0.050	0	0
转化量/mol	0.035	0.035	0.035
平衡时的量/mol	0.015	0.035	0.035

平衡时体系总的物质的量 = $(0.015 + 0.035 + 0.035) \text{ mol} = 0.085 \text{ mol}$ 。



温馨提示: 请自主完成第二章达标测试

课后作业 · 单独成册



第三章

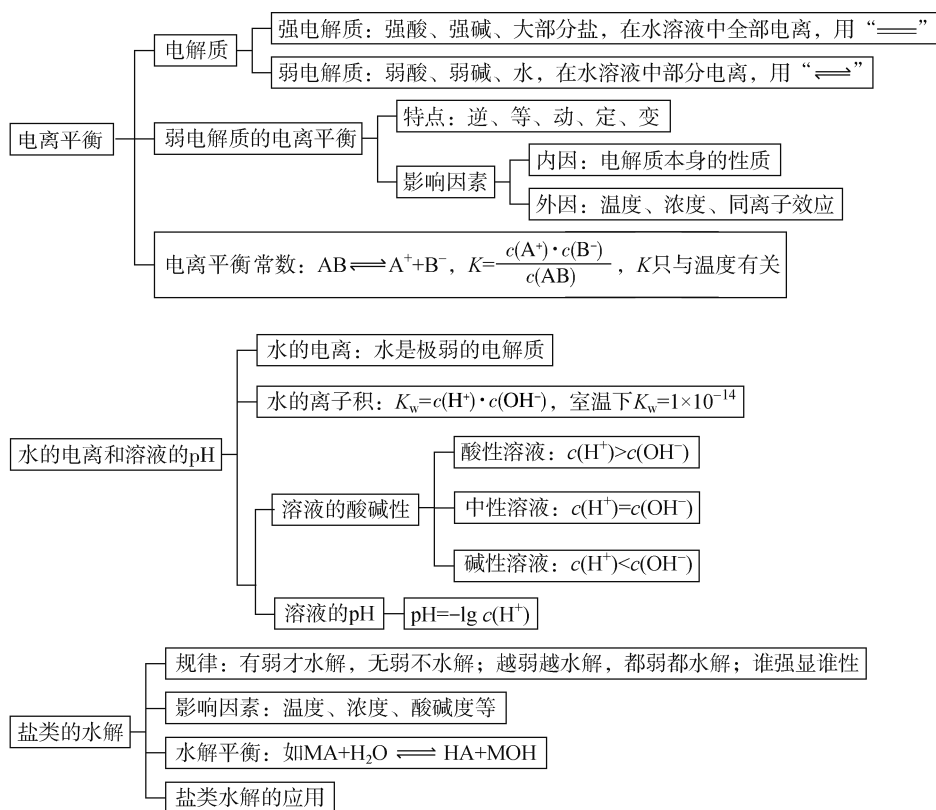
水溶液中的离子反应与平衡

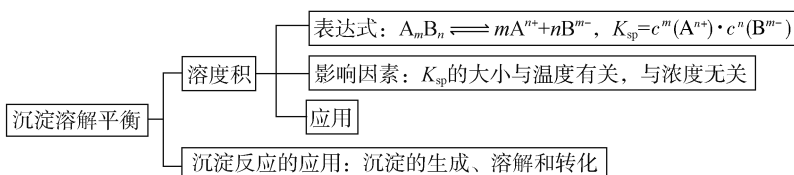
一、课标导向

课标要求

1. 电解质在水溶液中的行为
从电离、离子反应、化学平衡的角度认识电解质水溶液的组成、性质和反应。
2. 电离平衡
 - (1) 认识弱电解质在水溶液中存在电离平衡。
 - (2) 了解电离平衡常数的含义。
 - (3) 认识水的电离,了解水的离子积常数。
 - (4) 认识溶液的酸碱性及 pH,掌握检测溶液 pH 的方法。
3. 水解平衡
认识盐类水解的原理和影响盐类水解的主要因素。
4. 沉淀溶解平衡
认识难溶电解质在水溶液中存在沉淀溶解平衡,了解沉淀的生成、溶解与转化。
5. 离子反应与平衡的应用
 - (1) 了解水溶液中的离子反应与平衡在物质检测、化学反应规律研究、物质转化中的应用。
 - (2) 了解溶液 pH 的调控在工农业生产和科学研究中的应用。

知识网络





二、精讲精练

第一节 电离平衡

第1课时 强电解质和弱电解质

自主预习

知新导学

1. 电解质与非电解质

(1) 电解质: 在 水溶液中或熔融状态下 能够导电的化合物。

(2) 非电解质: 在 水溶液中和熔融状态下 都不能导电的化合物。

2. 强电解质和弱电解质

(1) 强电解质: 在水溶液中 能够全部电离 的电解质。例如: H_2SO_4 、 $NaOH$ 和 $NaCl$ 。

(2) 弱电解质: 在水溶液中 只能够部分电离 的电解质。例如: CH_3COOH 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 。

3. 弱电解质的电离平衡

在电离初始, 弱电解质分子电离成离子的速率随着分子浓度的减小而 逐渐减小; 同时离子结合成分子的速率随着离子浓度的增大而 逐渐增大。经过一段时间后, 两者的速率 相等, 达到电离平衡状态。

小试牛刀

1. 下列各组关于强电解质、弱电解质和非电解质的归类, 完全正确的是 (C)

选项	A	B	C	D
强电解质	Fe	NaCl	$CaCO_3$	HNO_3
弱电解质	CH_3COOH	NH_3	H_3PO_4	$Fe(OH)_3$
非电解质	蔗糖	$BaSO_4$	酒精	Cl_2

【解析】A. Fe 是单质, 既不是电解质也不是非电解质, A 错误。B. NH_3 不能电离, 属于非电解质; $BaSO_4$ 溶于水的部分完全电离, 属于强电解质; B 错误。C. $CaCO_3$ 溶于水的部分

完全电离, 属于强电解质; H_3PO_4 为弱电解质; 酒精为非电解质; C 正确。D. Cl_2 是单质, 既不是电解质也不是非电解质, D 错误。

2. 下列事实中, 能说明 CH_3COOH 是弱电解质的是 (D)

- A. CH_3COOH 是共价化合物
- B. 用 CH_3COOH 溶液做导电实验, 灯光较暗
- C. 向 CH_3COOH 溶液中滴加 Na_2CO_3 溶液, 有气泡产生
- D. 向 CH_3COOH 溶液中加入少量 CH_3COONa 固体, 溶液 pH 增大

【解析】A. CH_3COOH 是共价化合物, 不能说明 CH_3COOH 溶于水部分是电离的, 故不能证明 CH_3COOH 是弱电解质, A 错误; B. 用 CH_3COOH 溶液做导电实验, 灯光较暗, 说明该 CH_3COOH 溶液中离子浓度较低, 但不能说明 CH_3COOH 溶于水部分是电离的, 所以不能证明 CH_3COOH 是弱电解质, B 错误; C. 向 CH_3COOH 溶液中滴加 Na_2CO_3 溶液, 有气泡产生, 只能说明 CH_3COOH 的酸性比碳酸的强, 但不能证明 CH_3COOH 是弱酸, C 错误; D. 向 CH_3COOH 溶液中加入少量 CH_3COONa 固体, 溶液 pH 增大, 说明溶液中氢离子浓度减小, 则可知 CH_3COOH 溶液中存在电离平衡 $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$, 则醋酸是部分电离, 属于弱电解质, D 正确。

3. 下列电离方程式中, 错误的是 (C)

- A. $Fe_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$
- B. $H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$
- C. $NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+ + H^+ + CO_3^{2-}$
- D. $Ba(OH)_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2OH^-$

【解析】A. $Fe_2(SO_4)_3$ 是强电解质, 完全电离出 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} , 且符合质量守恒、电荷守恒定律, A 正确; B. H_2SO_4 是强酸, 完全电离出 H^+ 和 SO_4^{2-} , 且符合质量守恒、电荷守恒定律, B 正确; C. HCO_3^- 为弱酸根离子, 不能完全电离, 不能写成 H^+ 和 CO_3^{2-} , 正确的写法应为 $NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^-$, C 错误; D. $Ba(OH)_2$ 为强碱, 完全电离出 Ba^{2+} 和 OH^- , 且符合质量守恒、电荷守恒定律, D 正确。

互动课堂



合作探究

探究1 强电解质和弱电解质

1. 实验探究盐酸和醋酸的电离程度

取相同体积、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和醋酸,比较它们 pH 的大小,试验其导电能力,并分别与等量镁条反应。观察、比较并记录现象。

酸	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸
pH	较小	较大
导电能力	较强	较弱
与镁条反应的现象	产生无色气泡较快	产生无色气泡较慢
实验结论	实验表明盐酸中 $c(\text{H}^+)$ 更大,说明盐酸的电离程度大于醋酸的电离程度	

2. 强电解质与弱电解质的比较

电解质	强电解质	弱电解质
概念	在水溶液中能够全部电离的电解质	在水溶液中只能够部分电离的电解质
电解质在溶液中的存在形式	只有阴、阳离子	既有阴、阳离子,又有电解质分子
化合物类型	离子化合物、部分共价化合物	共价化合物
实例	①大多数盐(包括难溶性盐); ②强酸,如 HCl 、 H_2SO_4 等; ③强碱,如 KOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等	①弱酸,如 CH_3COOH 、 HClO 等; ②弱碱,如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等; ③水

【例1】下列属于强电解质的是 ()

① NaOH ② $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ③ MgCl_2 ④醋酸 ⑤ NaHCO_3

- A. ①②⑤ B. ①③④
C. ②③④ D. ①③⑤

【答案】D

【解析】① NaOH 是强碱,属于强电解质,故①符合题意;② $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱碱,属于弱电解质,故②不符合题意;③ MgCl_2 是盐,属于强电解质,故③符合题意;④醋酸是弱酸,属于弱电解质,故④不符合题意;⑤ NaHCO_3 是盐,属于强电解质,故⑤符合题意。D 正确。

【点睛】常见的强电解质

- (1)六大强酸: HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HBr 、 HI 、 HClO_4 。
(2)四大强碱: NaOH 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。
(3)大多数盐包括难溶性盐,如 BaSO_4 。

【变式训练1】下列说法正确的一组是

(B)

- ①不溶于水的盐都是弱电解质
②酒精在水溶液中或熔融状态下均不能导电,是非电解质
③ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元酸溶液中 H^+ 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
④熔融的电解质都能导电
⑤电解质溶液导电的原因是溶液中有自由移动的阴、阳离子

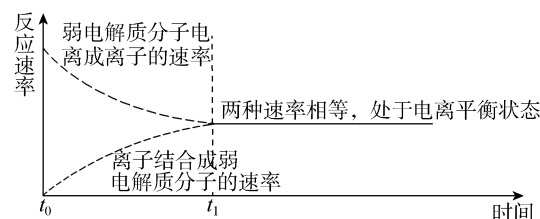
- A. ①③⑤ B. ②⑤
C. ②④⑤ D. ①③

【解析】①不溶于水的盐不一定是弱电解质,如 BaSO_4 难溶于水,但溶于水的部分完全电离,是强电解质,①错误;②酒精在水溶液中或熔融状态下均不能导电,是非电解质,②正确;③ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元酸溶液中 H^+ 浓度不一定为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,如醋酸,③错误;④酸在熔融状态下均不导电,只有溶于水时才导电,④错误;⑤电解质溶液导电的原因是溶液中有自由移动的阴、阳离子,⑤正确。选 B。

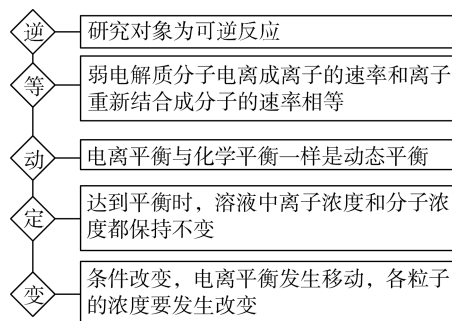
探究2 弱电解质的电离平衡

1. 电离平衡状态

(1) 建立过程



(2) 电离平衡的特征



2. 影响电离平衡的因素

(1)内因:电解质本身的性质决定了其电离程度的大小。

(2)外因

①温度:升高温度,促进弱电解质的电离,因为电离一般是吸热过程。

②浓度:浓度降低,促进弱电解质的电离,因为离子相互碰撞结合为分子的概率减小。

③相同离子的影响:在弱电解质溶液中加入与弱电解质有相同离子的强电解质时,弱电解质的电离受到抑制。

(3)举例

以 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\Delta H > 0$ 为例,进行分析:(加入的固体不考虑体积变化)

改变条件	平衡移动方向	电离程度	$n(\text{H}^+)$	$c(\text{H}^+)$	导电能力
加水稀释	正向	增大	增大	减小	减弱
加入少量冰醋酸	正向	减小	增大	增大	增强
加入浓 HCl	逆向	减小	增大	增大	增强
加入 NaOH(s)	正向	增大	减小	减小	增强
加入镁粉	正向	增大	减小	减小	增强
升高温度	正向	增大	增大	增大	增强
加入 $\text{CH}_3\text{COONa(s)}$	逆向	减小	减小	减小	增强
加入 NaCl(s)	不移动	不变	不变	不变	增强

【例 2】醋酸溶液中存在电离平衡： $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ，下列叙述正确的是 ()

- A. 向溶液中加入少量的 CH_3COONa 固体或者降低温度，平衡均正向移动
- B. 0.10 mol/L 的 CH_3COOH 溶液加水稀释，溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小
- C. 0.10 mol/L CH_3COOH 溶液比 0.010 mol/L CH_3COOH 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 大 10 倍
- D. 室温下，欲使 0.1 mol/L 醋酸溶液的 pH 减小，可加入少量水

【答案】B

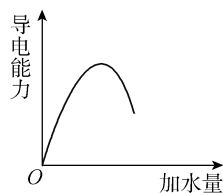
【解析】A. 弱电解质的电离是吸热反应，降低温度抑制电离，加少量的 CH_3COONa 固体，平衡逆向移动，A 错误；B. 加水稀释促进醋酸电离，但是电离增大的程度小于溶液体积增大的程度，导致溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小，B 正确；C. 稀释促进电离，0.10 mol/L CH_3COOH 溶液比 0.010 mol/L CH_3COOH 溶液的电离程度小，则 0.10 mol/L CH_3COOH 溶液中 $c_1(\text{H}^+)$ 和 0.010 mol/L CH_3COOH 溶液中 $c_2(\text{H}^+)$ 存在关系： $c_1(\text{H}^+) < 10c_2(\text{H}^+)$ ，C 错误；D. 加水稀释促进醋酸电离，但是电离增大的程度小于溶液体积增大的程度，导致溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小，pH 增大，D 错误。

【点睛】电离平衡的移动结果判断易错点

(1) 电离平衡向右移动，电离程度不一定增大。

(2) 电离平衡向右移动，电解质的分子浓度不一定减小，电解质的离子浓度可能减小。

【变式训练 2】下列说法正确的是 (A)



A. 纯醋酸稀释过程中溶液的导电能力会出现如图所示的变化

B. 中和等体积、等物质的量浓度的盐酸和醋酸所需 NaOH 物质的量不相等

C. 将物质的量浓度均为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和氨水各稀释到原浓度的 $\frac{1}{2}$ ，二者的 $c(\text{OH}^-)$ 均减少到原来的 $\frac{1}{2}$

D. 强电解质溶液的导电能力一定比弱电解质溶液的强

【解析】A. 纯醋酸在稀释过程中，离子浓度先不断增大、后不断减小，所以溶液的导电能力也应先不断增大、后不断减小，与图中曲线变化情况相同，A 正确；B. 等体积、等物质的量浓度的盐酸和醋酸的物质的量相等，中和它们所需 NaOH 物质的量相等，B 不正确；C. 将物质的量浓度均为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和氨水各稀释到原浓度的 $\frac{1}{2}$ ，由于 NaOH 在稀释过程中电离程度不变，而氨水的电离程度增大，所以 NaOH 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减少到原来的 $\frac{1}{2}$ ，氨水中 $c(\text{OH}^-)$ 比原来的 $\frac{1}{2}$ 要大，C 不正确；D. 溶液的导电能力主要取决于溶液中离子总浓度的大小，而与电解质的强弱无关，D 不正确。

随堂小练

1. 下列关于电解质电离的叙述中，正确的是 (B)

- A. 强电解质溶液导电能力强，弱电解质溶液导电能力弱
- B. CaCO_3 在水中溶解度很小，但溶解的 CaCO_3 全部电离，所以 CaCO_3 是强电解质
- C. 氯气和氨的水溶液导电性都很好，所以它们是强电解质
- D. 水难电离，纯水几乎不导电，水是非电解质

【解析】A. 电解质的导电能力与离子浓度及离子所带电荷数成正比，与电解质强弱无关，A 错误。B. 虽然碳酸钙的溶解度很小，但溶解的碳酸钙能全部电离，能够完全电离的电解质是强电解质，所以碳酸钙是强电解质，B 正确。C. 氯气是单质不是化合物，所以既不是电解质也不是非电解质；氨的水溶液能导电，能电离出阴、阳离子的是一水合氨而不是氨，所以氨是非电解质，C 错误。D. 水难电离，但能电离出阴、阳离子，只是电离程度很小，所以水是弱电解质，水中离子浓度较小，导致其导电能力较弱，D 错误。

2. 下列各项中电解质的电离方程式正确的是 (B)

- A. NaHCO_3 的水溶液： $\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
- B. 熔融状态下的 NaHSO_4 ： $\text{NaHSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$
- C. HClO 的水溶液： $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$
- D. H_2S 的水溶液： $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

【解析】A. NaHCO_3 为弱酸酸式盐，在水溶液中电离出 Na^+ 和 HCO_3^- ，A 错误；B. 熔融状态下的 NaHSO_4 的电离方程式为 $\text{NaHSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$ ，B 正确；C. 弱酸电离应用可逆号，C 错误；D. H_2S 为多元弱酸，电离时分步电离，D 错误。

3. 下列关于盐酸与醋酸两种稀溶液的说法正确的是 (B)

- A. 相同浓度的两溶液中 $c(\text{H}^+)$ 相同
 B. 100 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两溶液能中和等物质的量的氢氧化钠
 C. $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两溶液稀释 100 倍, $c(\text{H}^+)$ 均为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 D. 向两溶液中分别加入少量对应的钠盐, $c(\text{H}^+)$ 均明显减小

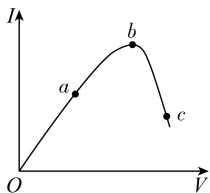
【解析】相同浓度的两溶液, 醋酸部分电离, 故醋酸中 $c(\text{H}^+)$ 比盐酸中小, 故 A 项错误; 由反应方式可知 B 项正确; 醋酸稀释过程中电离平衡右移, 故稀释后醋酸中的 $c(\text{H}^+)$ 大于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 C 项错误; 醋酸中加入醋酸钠, 由于增大了溶液中醋酸根离子的浓度, 抑制了醋酸的电离, 使 $c(\text{H}^+)$ 明显减小, 而盐酸中加入氯化钠, 对溶液中 $c(\text{H}^+)$ 无影响, 故 D 项错误。

4. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HF 溶液中存在电离平衡: $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ 。下列对该平衡的叙述正确的是 (A)

- A. 加入少量 NaOH 固体, 平衡向正反应方向移动
 B. 加水, 平衡向逆反应方向移动
 C. 滴加少量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小
 D. 加入少量 NaF 固体, 平衡向正反应方向移动

【解析】A. 加入少量 NaOH 固体, 氢氧根离子和氢离子反应, 导致溶液中氢离子浓度减小, 则促进 HF 电离, 平衡向正反应方向移动, A 正确; B. 加水稀释促进 HF 电离, 则平衡向正反应方向移动, B 错误; C. 滴加少量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 平衡逆向移动, 但溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大, C 错误; D. 加入少量 NaF 固体, F^- 浓度增大抑制 HF 电离, 平衡向逆反应方向移动, D 错误。

5. I. 在一定温度下, 冰醋酸加水稀释过程中, 溶液的导电能力 (I) 随加入水的体积 (V) 变化的曲线如图所示。请回答:

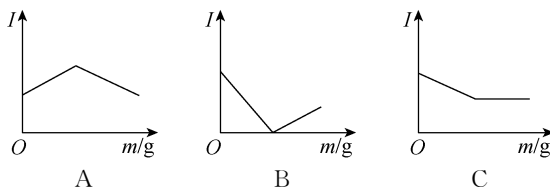


(1) “O”点导电能力为 0 的原因是 在“O”点处醋酸未电离, 无离子存在。

(2) a、b、c 三点处, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 由小到大的顺序为 $c < a < b$ 。

(3) a、b、c 三点处, 电离程度最大的是 c。

II. 如图所示是在一定温度下向不同电解质溶液中加入新物质时其电流强度 (I) 随新物质加入量 (m) 的变化曲线。以下三个导电性实验, 其中与 A 图变化趋势一致的是 b, 与 B 图变化趋势一致的是 a, 与 C 图变化趋势一致的是 c。



- a. 向 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中逐滴加入等浓度的 H_2SO_4 至过量
 b. 向醋酸溶液中逐滴加入等浓度的氨水至过量
 c. 向盐酸溶液中逐滴加入等浓度的 NaOH 溶液至过量

【解析】I. (1) 溶液的导电能力与溶液中离子浓度和离子所带电荷数有关, 在 O 点, 冰醋酸还没有电离, 溶液中没有离子, 所以导电能力为 0。故原因是在“O”点处醋酸未电离, 无离子存在。

(2) 离子所带电荷数相同的情况下, 离子浓度越大导电能力越强, 所以溶液中 $c(\text{H}^+)$ 由小到大的顺序为 $c < a < b$ 。

(3) 溶液越稀越电离, 所以 c 点的电离程度最大。

II. a. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 与 H_2SO_4 开始反应生成硫酸钡沉淀, 后硫酸过量, 所以对应导电能力先下降后上升, 对应 B 图; b. 醋酸与氨水反应生成强电解质醋酸铵, 后来氨水过量, 所以导电能力先上升后下降, 对应 A 图; c. 盐酸与氢氧化钠反应生成氯化钠和水, 相当于稀释, 后氢氧化钠过量, 导电能力不变, 对应 C 图。



温馨提示: 请自主完成课后作业(十二)

课后作业·单独成册



第2课时 电离平衡常数

自主预习



知新导学

1. 电离平衡常数的概念

在一定条件下,当弱电解质的电离达到 平衡 时,溶液里各组分的浓度之间存在一定的关系。对一元弱酸或一元弱碱来说,溶液中弱电解质电离所生成的各种离子浓度的乘积,与溶液中未电离分子的浓度之比是 一个常数,这个常数叫做电离平衡常数,简称 电离常数。弱酸的电离平衡常数用 K_a 表示,弱碱的电离平衡常数用 K_b 表示。

2. 电离平衡常数的表达式

物质	一元弱酸 CH_3COOH	一元弱碱 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
电离方程式	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
电离常数表达式	$K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$	$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$

3. 电离平衡常数的特点及影响因素

(1) 特点

多元弱酸是分步电离的,第一步的电离平衡常数 远大于 第二步的,即 $K_{a1} \gg K_{a2}$,所以其酸性主要取决于第 一 步电离。多元弱碱的情况与多元弱酸类似。

(2) 影响因素

① 首先由 物质的性质 决定。 K_a 越大,酸的酸性越 强; K_b 越大,碱的碱性越 强。

② 对于同一弱电解质的稀溶液,电离常数只与 温度 有关。升高温度,电离常数 增大,电离程度 增大。



小试牛刀

1. 下列有关说法正确的是

(C)

- A. 电离平衡发生移动,则电离常数一定变化
- B. 电离常数随着弱电解质浓度的增大而增大
- C. 电离常数可用于判断电离平衡的移动方向
- D. 电离常数大的酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 一定比电离常数小的酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 大

【解析】A. 电离常数只与温度有关,所以电离平衡发生移动,电离常数不一定变化,A 错误;B. 电离常数只与温度有关,

与弱电解质的浓度无关,B 错误;C. 电离常数可以反映出电离程度的变化,所以可用于判断电离平衡的移动方向,C 正确;D. 氢离子的浓度大小除了与电离常数有关外,还与酸的浓度有关,D 错误。

2. 下列说法正确的是

(B)

- A. 电离常数受溶液浓度的影响
- B. 电离常数可以表示弱电解质的相对强弱
- C. K_a 大的酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 一定比 K_a 小的酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 大

D. H_2CO_3 的电离常数 $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$

【解析】对于同一弱电解质的稀溶液来说,电离平衡常数只与温度有关,而与溶液浓度无关,A 项错误;电离平衡常数可以表示弱电解质的相对强弱,B 项正确;酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 既跟酸的电离常数有关,又跟酸溶液的浓度有关,C 项错误;碳酸是分步电离的,第一步电离常数 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$,第二步

电离常数 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}$,D 项错误。

3. 已知 0.1 mol/L 的氨水溶液中存在电离平衡: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$

$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$,要使溶液中 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 的值增大,可以采取的措施是

(D)

- A. 加少量盐酸溶液
- B. 加入少量 NH_4Cl 晶体
- C. 加少量 NH_3
- D. 加水

【解析】A. 电离平衡常数 $K_b = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$,加少量盐酸,平衡常数不变, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 平衡正向移动, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大,所以 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 减小,A 错误;B. 加入少量 NH_4Cl 晶体, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 逆向移动, $c(\text{OH}^-)$ 减小、 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 增大, $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 减小,B 错误;C. 加少量 NH_3 ,平衡常数不变, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 平衡正向移动, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大,所以 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 减小,C 错误;D. 加水稀释,平衡常数不变, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 平衡正向移动, $c(\text{OH}^-)$ 增大、 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 减小,所以 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 增大,D 正确。

互动课堂



合作探究

探究 1 电离平衡常数

1. 表达式

(1) 根据 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, 一元弱酸 HA 的电离常数可表示为 $K_a = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})}$ 。

(2) 根据 $\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$, 一元弱碱 BOH 的电离常数可表示为 $K_b = \frac{c(\text{B}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{BOH})}$ 。

2. 特点

(1) 电离平衡常数与温度有关, 与浓度无关, 升高温度, K 增大。

(2) 电离平衡常数反映弱电解质电离程度的相对强弱, K 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 $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3} \cdots$, 故其酸性取决于第一步电离。多元弱碱的情况与多元弱酸类似。

3. 意义

相同条件下, K 越大, 表示该弱电解质越易电离, 所对应的酸(或碱)的酸性(或碱性)相对越强。

【例 1】在 25 °C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_2 、 HCOOH 、 HCN 、 H_2CO_3 的溶液, 它们的电离平衡常数分别为 4.6×10^{-4} 、 1.8×10^{-4} 、 4.9×10^{-10} 、 $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \times 10^{-7}$ 和 $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.7 \times 10^{-11}$, 其中氢离子浓度最大的是 ()

- A. HNO_2 B. HCOOH
C. HCN D. H_2CO_3

【答案】A

【解析】相同温度下, 相同浓度的酸溶液中酸的电离常数越大, 则该酸的酸性越强, 酸溶液中氢离子浓度越大, H_2CO_3 以第一步电离为主, 根据电离平衡常数知, 酸的酸性强弱顺序是 $\text{HNO}_2 > \text{HCOOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN}$, 所以氢离子浓度最大的是 HNO_2 溶液, 选 A。

【点睛】(1) K 越大, 只能说明其分子发生电离的程度越大, 但其溶液中的离子浓度不一定大, 导电能力也不一定强。

(2) 多元弱酸是分步电离的, 每一步都有相应的 K_a , 对于同一种弱酸的 K_{a1} 、 K_{a2} 、 K_{a3} , 总有 $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$, 即电离程度逐渐减弱。这是因为上一级电离产生的 H^+ , 对下一级电离起到抑制作用。所以计算多元弱酸溶液的 $c(\text{H}^+)$ 或比较弱酸酸性的相对强弱时, 通常只考虑第一步电离。

【变式训练 1】醋酸的电离方程式为 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ $\Delta H > 0$, 25 °C 时, 醋酸的电离平衡常数

$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ 。下列说法正确的是 (D)

- A. 向该溶液中滴加几滴浓盐酸, 平衡逆向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小
B. 向该溶液中加少量 CH_3COONa 固体, 平衡正向移动
C. 该温度下 0.01 mol/L 醋酸溶液的 $K_a < 1.75 \times 10^{-5}$
D. 升高温度, $c(\text{H}^+)$ 增大, K_a 变大

【解析】A. 向该溶液中滴加几滴浓盐酸, 虽然平衡逆向移动, 但是根据平衡移动原理可知, 平衡移动不能阻止 $c(\text{H}^+)$ 增大, A 错误; B. 向该溶液中加少量 CH_3COONa 固体, CH_3COO^- 的浓度增大, 平衡逆向移动, B 错误; C. 因为电离平衡常数只和温度有关, 所以该温度下 0.01 mol/L 醋酸溶液的 $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$, C 错误; D. 由于电离是吸热的, 所以升高温度平衡正向移动, $c(\text{H}^+)$ 增大, K_a 变大, D 正确。

探究 2 电离常数的应用

1. 判断弱酸(或弱碱)的相对强弱

弱酸(或弱碱)的电离常数越大, 其酸性(或碱性)越强。

2. 判断盐溶液的碱性(或酸性)强弱

弱酸或弱碱的电离常数越大, 对应的盐水解程度越小, 其盐溶液的碱性(或酸性)越弱。

3. 判断复分解反应能否发生

一般符合“强酸制弱酸”“强碱制弱碱”规律。

4. 判断粒子浓度比值的变化

将弱电解质加水稀释, 能促进弱电解质的电离, 溶液中离子和分子的浓度会发生相应的变化, 但电离常数不变, 题目中经常利用电离常数来判断溶液中粒子浓度比值的变化情况。

如将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液加水稀释, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a}{c(\text{H}^+)}$, 稀释时, $c(\text{H}^+)$ 减小, K_a 不变, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 增大。

【例 2】相同温度下, 根据三种酸的电离平衡常数, 下列判断正确的是 ()

酸	HX	HY	HZ
电离平衡常数 K	9×10^{-7}	9×10^{-6}	1×10^{-2}

- A. 三种酸的强弱关系: $\text{HX} > \text{HY} > \text{HZ}$
B. 相同温度下, 1 mol/L HX 溶液的电离平衡常数大于 0.1 mol/L HX 溶液的电离平衡常数
C. 由电离平衡常数可以判断: HZ 属于强酸, HX 和 HY 属于弱酸
D. 反应 $\text{HZ} + \text{Y}^- \rightleftharpoons \text{HY} + \text{Z}^-$ 能够发生

【答案】D

【解析】A. 相同温度下, 酸的电离平衡常数越大, 酸的电离程度越大, 其酸性越强, 根据表中数据可知, 酸的电离平衡常

数: $\text{HZ} > \text{HY} > \text{HX}$, 则酸性 $\text{HZ} > \text{HY} > \text{HX}$, A 错误; B. 电离平衡常数只与温度有关, 温度不变, 电离平衡常数不变, B 错误; C. 完全电离的为强酸、部分电离的为弱酸, 这几种酸都部分电离, 为弱酸, C 错误; D. 强酸能和弱酸盐反应生成弱酸和强酸盐, 酸性: $\text{HZ} > \text{HY}$, 根据强酸制弱酸的原理可知, 反应 $\text{HZ} + \text{Y}^- \rightleftharpoons \text{HY} + \text{Z}^-$ 能够发生, D 正确。

点睛 掌握电离平衡常数与酸性比较、强酸制弱酸的原理为解答此题的关键。

【变式训练 2】 已知 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液中存在电离平衡: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 。要使溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 的值增大, 可以采取的措施是 (B)

- A. 加少量冰醋酸 B. 降低溶液温度
C. 加少量稀盐酸 D. 加蒸馏水

【解析】 由醋酸的电离平衡: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 可知, 平衡常数表达式为 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{1}{K_a}$, 平衡常数只与温度有关, 且弱酸电离是吸热过程, 降温会使 K_a 减小, 要使 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 的值增大, 即需要减小 K_a , 即降低溶液的温度, 其他选项对 K_a 无影响, 答案选 B。

随堂小练

1. 常温下, 向氨水中加水稀释的过程中, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数、电离度、溶液导电性的变化正确的是 (B)
A. 增大、增大、减小 B. 不变、增大、减小
C. 不变、减小、减小 D. 减小、减小、增大

【解析】 常温下, 向氨水中加水稀释的过程中, 温度不变, 则 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数不变; 氨水越稀越电离, 则电离度增大; 但溶液总体积增大, 粒子浓度减小, 故溶液导电性减小, 答案为 B。

2. CH_3COOH 溶液中存在平衡: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, 欲使 CH_3COOH 的电离度 α 和电离常数 K_a 同时增大, 可以采取的措施是 (C)
A. 加水 B. 加冰醋酸
C. 加热 D. 加压

【解析】 A. 加水会降低 CH_3COOH 浓度, 根据“越稀越电离”可知, CH_3COOH 电离度将增大, 但温度不变, K_a 不变, 不选 A; B. 加冰醋酸会使 CH_3COOH 浓度增大, CH_3COOH 电离度将减小, 且温度不变, K_a 不变, 不选 B; C. 弱电解质的电离过程吸热, 升高温度将促进 CH_3COOH 电离, 则 CH_3COOH 的电离度 α 和电离常数 K_a 将同时增大, 选 C; D. 该电离过程在溶液中进行, 加压对电离平衡无影响, 不选 D。

3. 由表中的电离平衡常数判断可以发生的反应是 (D)

酸	电离常数(25 °C)
碳酸	$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$
次溴酸	$K_a = 2.4 \times 10^{-9}$

- A. $\text{NaBrO} + \text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{HBrO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
B. $2\text{HBrO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
C. $\text{HBrO} + \text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
D. $\text{NaBrO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{HBrO}$

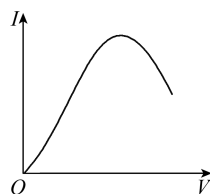
【解析】 相同温度下, 酸的电离平衡常数越大, 酸的酸性越强, 根据表中数据知, 酸性强弱顺序是 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HBrO} > \text{HCO}_3^-$ 。根据“强酸可以制弱酸”即可判断各反应能否进行。HBrO 的酸性大于 HCO_3^- , 所以 $\text{HBrO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{NaBrO} + \text{NaHCO}_3$ 能发生, 故 A 项错误; 酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HBrO}$, 所以碳酸钠和次溴酸反应不能生成二氧化碳, 故 B 项错误; 酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HBrO}$, 所以次溴酸和碳酸氢钠不反应, 故 C 项错误; 酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HBrO}$, 所以碳酸能和次溴酸钠反应生成碳酸氢钠和次溴酸, 故 D 项正确。

4. 室温下, 将浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一元弱酸 HA 溶液加水不断稀释, 下列始终保持增大的是 (D)

- A. $c(\text{H}^+)$ B. $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$
C. $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{H}^+)}$ D. $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})}$

【解析】 A. 因 HA 为弱酸, 则浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA 溶液加水不断稀释时, 促进电离, 平衡正向移动, 电离程度增大, $n(\text{H}^+)$ 增大, 但 $c(\text{H}^+)$ 不断减小, A 不符合题意; B. $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$, 温度不变的情况下, K_w 不变, B 不符合题意; C. $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{H}^+)} = \frac{n(\text{A}^-)}{n(\text{H}^+)}$, 稀释过程中 HA 的电离程度逐渐增大, 同时水的电离程度逐渐增大, 因此 $n(\text{A}^-)$ 的增大程度低于 $n(\text{H}^+)$ 的增大程度, 因此 $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{H}^+)}$ 逐渐减小, C 不符合题意; D. $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})c(\text{A}^-)} = \frac{K_a}{c(\text{A}^-)}$, 稀释过程中, $c(\text{A}^-)$ 逐渐减小, K_a 不变, 因此 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})}$ 逐渐增大, D 符合题意。

5. 在一定温度下, 冰醋酸加水稀释过程中, 溶液的导电能力 I 随加入水的体积 V 变化的曲线如图所示。请回答下列问题:



(1) 写出醋酸的电离方程式: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 。

(2) 醋酸与氨水反应的离子方程式为 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 写出醋酸电离平衡常数的表达式: $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 。

(4) 向 0.1 mol/L 醋酸溶液中加入水, 电离平衡向 右 (填“左”或“右”) 移动; $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 减小 (填“增大”“减小”或“不变”, 下同), $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 增大。

(5) 500 mL 0.1 mol/L 醋酸溶液 a 和 500 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液 b 与足量 Zn 粉反应, 初始速率 a < b; 生成 H_2 的量 a = b; 完全中和这两种酸, 消耗 NaOH 的量 a = b。(填“>”“<”或“=”)

【解析】(1) 醋酸为弱电解质, 其电离是不完全电离, 其电离方程式为 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 。

(2) 醋酸为一元弱酸, 氨水为一元弱碱, 生成物水为弱电解质, 在离子方程式中均不拆分, 生成的醋酸铵为盐, 属于强电解质, 其反应的离子方程式为 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 根据电离平衡常数的定义, 可得醋酸电离平衡常数的表达式为 $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 。

(4) 加水稀释, 醋酸溶液浓度降低, 根据越稀越电离, 其电离平衡向右移动; 平衡向右移动, 导致 $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 减小; $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 等同于 $\frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{n(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 该比值增大。

(5) 500 mL 0.1 mol/L 醋酸溶液 a 和 500 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液 b 中溶质的物质的量相等, 且二者均为一元酸, 故二者所含总氢离子数相等, 因醋酸为弱酸, 盐酸为强酸, 故 a 溶液中 $c(\text{H}^+) < \text{b 溶液中 } c(\text{H}^+)$, 故与足量 Zn 粉反应, 初始速率 $a < b$; 生成 H_2 的量 $a = b$; 完全中和这两种酸, 消耗 NaOH 的量 $a = b$ 。



温馨提示: 请自主完成课后作业(十三)

课后作业 · 单独成册



第二节 水的电离和溶液的 pH

第1课时 水的电离 溶液的酸碱性 with pH

自主预习



知新导学

1. 水的电离

水是一种极弱的电解质,其电离方程式为 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (或 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$)。

2. 水的离子积常数

(1)定义:当水的电离达到平衡时,电离产物 H^+ 和 OH^- 浓度之积是一个常数,叫做水的离子积常数,简称水的离子积,用 K_w 表示。

(2)表达式: $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 。室温下, $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 。

(3)影响因素:只与温度有关,水的电离是吸热过程,升高温度, K_w 增大。

3. 溶液的酸碱性 with pH

(1)溶液的酸碱性取决于溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小。

①酸性溶液: $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 常温下, $\text{pH} < 7$ 。

②中性溶液: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 常温下, $\text{pH} = 7$ 。

③碱性溶液: $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 常温下, $\text{pH} > 7$ 。

(2)pH 与 $c(\text{H}^+)$ 的关系: $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$

(3)溶液的 pH 可以用 pH 试纸测定,也可以用 pH 计测定。



小试牛刀

1. 40 °C 时,水的离子积 $K_w = 2.9 \times 10^{-14}$,则在 40 °C 时, $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的溶液 (C)

A. 呈中性

B. 呈碱性

C. 呈酸性

D. 无法判断

【解析】40 °C 时,水的离子积常数是 2.9×10^{-14} 。在氢离子浓度是 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的溶液中, $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{1 \times 10^{-6}} = 2.9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$,氢氧根离子浓度小于氢离子浓度,所以溶液呈酸性。答案选 C。

2. 25 °C 时,水中存在电离平衡: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$,下列关于水的说法正确的是 (A)

A. 水是极弱的电解质,水的电离是吸热过程,升温促进水的电离

B. 任何条件下水溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积均为 1×10^{-14}

C. 向水中加入盐类物质,水溶液一定是中性

D. 向水中加入少量稀硫酸, $c(\text{H}^+)$ 增大, K_w 不变,促进水的电离

【解析】A. 水是极弱的电解质,能够微弱电离产生 H^+ 、 OH^- , 水的电离过程是吸热过程,根据平衡移动原理,升高温度可促进水的电离, A 正确; B. 只有在室温条件下水溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积才等于 1×10^{-14} , B 错误; C. 向水中加入盐类物质,若不产生 H^+ 、 OH^- ,也不消耗水电离产生的 H^+ 、 OH^- ,此时水溶液才显中性,否则溶液就可能显酸性或碱性, C 错误; D. 向水中加入少量稀硫酸, $c(\text{H}^+)$ 增大, K_w 不变,对水的电离平衡起抑制作用, D 错误。

3. 常温下某溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积为 10^{-20} ,该溶液可能是 (B)

A. pH 等于 4 的 HCl 溶液

B. pH 等于 4 的 H_2SO_4 溶液

C. pH 等于 5 的 HCl 溶液

D. pH 等于 7 的 NaCl 溶液

【解析】水电离出的氢离子和氢氧根的浓度相同,所以当水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积为 10^{-20} 时,溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-10} \text{ mol/L}$,说明水的电离受到抑制,则可能为酸溶液或碱溶液。A. 氯化铵溶液中存在铵根的水解,促进水的电离, A 不符合题意; B. pH 等于 4 的 H_2SO_4 溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol/L}$,则 $c(\text{OH}^-) = 10^{-10} \text{ mol/L}$,而硫酸溶液中氢氧根全部由水电离,所以该溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-10} \text{ mol/L}$, B 符合题意; C. 碳酸钠溶液中存在碳酸根的水解,促进水的电离, C 不符合题意; D. 氯化钠不影响水的电离,所以常温下氯化钠溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积为 10^{-14} , D 不符合题意。

互动课堂



合作探究

探究1 水的电离

1. 水的离子积常数

表达式	$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$
数值	室温下, $K_w = 1 \times 10^{-14}$
影响因素	只与温度有关, 升高温度, K_w 增大
适用	K_w 不仅适用于纯水, 也适用于稀的电解质水溶液
意义	K_w 揭示了在任何水溶液中均存在 H^+ 、 OH^- , 只要温度不变, K_w 不变

注意: ① $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 均表示整个溶液中的 H^+ 、 OH^- 的总物质的量浓度。

② K_w 不仅适用于纯水,也适用于酸、碱、盐的稀溶液。

酸溶液中: $K_w=c(H^+)_{酸} \cdot c(OH^-)_{水}$;

碱溶液中: $K_w=c(H^+)_{水} \cdot c(OH^-)_{碱}$;

盐溶液中: $K_w=c(H^+)_{水} \cdot c(OH^-)_{水}$ 。

③不同溶液中的 $c(H^+)$ 、 $c(OH^-)$ 可能不同,但任何溶液
中都有 $c(H^+)_{水}=c(OH^-)_{水}$ 。

④25 °C 时,水中的 $c(H^+)=c(OH^-)=1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,
 $K_w=1.0 \times 10^{-14}$ 。

100 °C 时,水中的 $c(H^+)=c(OH^-) \approx 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,
 $K_w \approx 1.0 \times 10^{-12}$ 。

⑤ K_w 有单位,其单位为 $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$,因其复杂通常省略。

⑥ K_w 只与温度有关,温度升高, K_w 增大,水更易电离。

2. 影响水的电离平衡的因素

改变条件	平衡移动方向	K_w	水的电离程度	$c(OH^-)$	$c(H^+)$
加入少量 HCl	逆	不变	减小	减小	增大
加入少量 NaOH	逆	不变	减小	增大	减小
温度	升温	正	增大	增大	增大
	降温	逆	减小	减小	减小
其他:如加入 Na	正	不变	增大	增大	减小

(1)促进水的电离:①升温;②加活泼金属。

(2)抑制水的电离:①降温;②加酸或碱;③加强酸酸式盐。

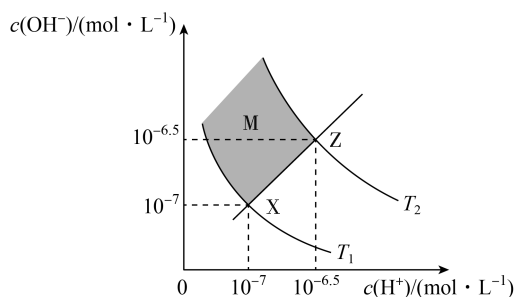
注意:①在任何溶液中水电离出来的 $c(H^+)$ 与 $c(OH^-)$ 始终相等。

②溶液中的 H^+ 浓度与水电离出的 H^+ 浓度的区别

酸溶液中: $c(H^+)_{溶液}=c(H^+)_{酸}+c(H^+)_{水} \approx c(H^+)_{酸}$;

碱溶液中: $c(H^+)_{溶液}=c(H^+)_{水}$ 。

【例 1】水是一种弱电解质,水溶液中 $c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 的关系如图所示,下列判断正确的是 ()



A. XZ 线上任意点均表示溶液呈中性

B. 图中 $T_1 > T_2$

C. M 区域对应的溶液中能大量存在: Fe^{3+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}

D. 将 M 区域的溶液加水稀释,溶液中所有离子浓度均减小

【答案】A

【解析】A. X、Z 两点的 $c(H^+)=c(OH^-)$,所以 XZ 线是 $c(H^+)=c(OH^-)$ 的线,线上任意点均满足 $c(H^+)=c(OH^-)$,表示溶液呈中性,A 正确;B. K_w 只与温度有关, T_1 时的 $K_w=10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}=10^{-14} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$,

T_2 时的 $K_w=10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}=10^{-13} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$,因温度升高, K_w 增大,所以 $T_1 < T_2$,B 错误;C. M 区域对应的溶液中 $c(OH^-) > c(H^+)$,为碱性区域,在碱性环境中 Fe^{3+} 会生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,不能大量存在,C 错误;D. M 区域为碱性区域,加水稀释,碱性减弱, $c(OH^-)$ 减小,温度不变时, K_w 不变,由 $c(H^+) = \frac{K_w}{c(OH^-)}$ 可知, $c(H^+)$ 增大,D 错误。

【点睛】正确理解水的电离平衡曲线

(1)同一曲线上的任意点的 K_w 都相同,即 $c(H^+) \cdot c(OH^-)$ 相同,温度相同。

(2)曲线外的任意点与曲线上的任意点的 K_w 不同,温度不同。

(3)实现同一曲线上点之间的转化需保持温度不变,改变酸碱性;实现曲线上的点与曲线外的点之间的转化一定得改变温度。

【变式训练 1】能影响水的电离平衡,并使溶液中的 $c(H^+) > c(OH^-)$ 的操作是 (C)

A. 向水中投入一小块金属钠

B. 将水加热煮沸

C. 向水中通入 CO_2 气体

D. 向水中加食盐晶体

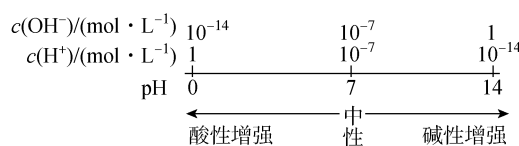
【解析】A 项中加入 Na,Na 与 H_2O 电离出的 H^+ 反应生成 H_2 ,平衡向右移动, $c(OH^-)$ 增大, $c(OH^-) > c(H^+)$,错误;B 项中 $c(H^+)=c(OH^-)$,错误;C 项中通入 CO_2 : $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$, $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$,产生的 H^+ 抑制水的电离,使 $c(OH^-)$ 减小,故 $c(H^+) > c(OH^-)$,正确;而 D 项加入 NaCl 固体,平衡不移动,故 $c(H^+)=c(OH^-)$,错误。

探究 2 溶液的酸碱性和 pH

1. 溶液的酸碱性

溶液的酸碱性取决于溶液中 $c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 的相对大小。

室温下:



2. pH 及其测量

(1)计算公式

$pH = -\lg c(H^+)$ 。

(2)测量方法

①pH 试纸法

用镊子夹取一小块试纸放在洁净干燥的玻璃片或表面皿上,用玻璃棒蘸取待测液点在试纸的中央,变色后与标准比色卡对照,即可确定溶液的 pH。

②pH 计测量法

pH 计,又叫酸度计,可用来精密测量溶液的 pH,其量程为 0~14。

注意:①pH 试纸不能用水润湿,否则可能使测量结果偏大、偏小、不变。

②所测 pH 一般为整数。

③若某溶液具有漂白性,则不能用酸碱指示剂测定其酸碱性,也不能用 pH 试纸测定其 pH。

3. pH 的应用

pH 在医疗保健、日常生活、环保、工农业生产和科学研究中都有重要的应用。溶液 pH 的控制常常是影响实验结果或产品质量、产量的一个关键因素。

【例 2】下列溶液一定是碱性的是 ()

- A. 溶液中 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- B. $c(\text{OH}^-) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$
- C. 溶液中含有 OH^-
- D. pH=8 的某电解质的溶液

【答案】A

【解析】A. 溶液的酸碱性由 $c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{H}^+)$ 的相对大小决定, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 的溶液一定呈碱性, A 正确; B. 温度影响水的电离, 温度升高, 水的电离程度增大, 中性溶液中的氢氧根离子浓度增大, 所以 $c(\text{OH}^-) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 的溶液不一定呈碱性, B 错误; C. 任何溶液中都存在氢离子、氢氧根离子, 所以含有 OH^- 的溶液不一定呈碱性, C 错误; D. 温度未知, 不能由 pH 直接判断溶液的酸碱性, D 错误。

【点睛】溶液的酸碱性由 $c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{H}^+)$ 的相对大小决定, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 溶液呈碱性; $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 溶液呈中性; $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$, 溶液呈酸性。

【变式训练 2】下列操作中, 能使水的电离平衡 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 向左移动且溶液呈酸性的是 ()

- A. 向水中充入 SO_2 气体
- B. 向水中加入碳酸钠溶液
- C. 将水加热, 使水的 pH=6
- D. 向水中加入 NaOH 溶液

【解析】A. 向水中充入 SO_2 气体, 反应生成亚硫酸, 亚硫酸电离: $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$, $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$, 溶液中氢离子浓度增大, 水的电离平衡向左移动, 溶液呈酸性, A 符合题意; B. 向水中加入碳酸钠溶液, 碳酸根离子水解促进水的电离, 碳酸根离子和氢离子结合生成碳酸氢根离子而使溶液中氢氧根离子浓度大于氢离子浓度, 所以溶液呈碱性, B 不符合题意; C. 升高温度, 水的电离程度增大, 溶液中氢离子浓度等于氢氧根离子浓度, 水的 pH=6, 但溶液呈中性, C 不符合题意; D. 向水中加入 NH_4Cl 溶液, 铵根离子与水电离出的氢氧根离子结合, 促进了水电离, 水的电离平衡向右移动, 溶液中氢离子浓度大于氢氧根离子浓度, 溶液呈酸性, D 不符合题意。

随堂小练

1. 将 25 °C 的纯水加热至 80 °C, 下列叙述正确的是 ()

- A. 水的离子积不变, 呈中性
- B. 水中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$
- C. 水的 pH 变大, 呈碱性
- D. 水的 pH 变小, 呈酸性

【解析】水的电离是吸热过程, 将纯水加热至较高温度, 促进了水的电离, 生成的氢离子和氢氧根离子浓度增大, pH 减小, 水的离子积常数增大, 水中的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 溶液呈中性, B 正确。

2. 下列溶液一定呈中性的是 ()

- A. pH=7 的溶液
- B. 常温下, pH=11 的氨水溶液和 pH=3 的 HCl 溶液等体积混合
- C. 等物质的量浓度的 NaOH 和 H_2SO_4 溶液等体积混合
- D. $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} = 1$ 的溶液

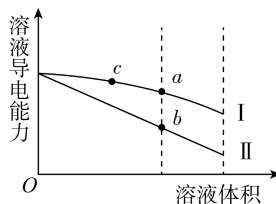
【解析】A. 常温下, $K_w = 10^{-14}$, pH=7 的溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 溶液呈中性, 但题目中没有指明溶液的温度, 在其他温度下, pH=7 的溶液不呈中性, A 不符合题意; B. 氨水为弱碱, pH=11 的氨水溶液的浓度大于 0.001 mol/L, pH=3 的 HCl 溶液中 HCl 的浓度等于 0.001 mol/L, 因此常温下, pH=11 的氨水溶液和 pH=3 的 HCl 溶液等体积混合后氨水过量, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 溶液呈碱性, B 不符合题意; C. 等物质的量浓度的 NaOH 和 H_2SO_4 溶液等体积混合, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 溶液呈酸性, C 不符合题意; D. $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} = 1$ 即 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 溶液呈中性, D 符合题意。

3. 室温时, 某溶液中由水电离生成的 H^+ 和 OH^- 物质的量浓度的乘积为 10^{-24} , 则在该溶液中一定不能大量共存的离子组是 ()

- A. Al^{3+} 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 Cl^-
- B. K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 CO_3^{2-}
- C. NH_4^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}
- D. NH_4^+ 、 K^+ 、 SiO_3^{2-} 、 NO_3^-

【解析】水电离出的 H^+ 和 OH^- 物质的量浓度相等, 其乘积为 10^{-24} , $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-12} \text{ mol/L} < 10^{-7} \text{ mol/L}$, 水的电离受到抑制, 溶液呈酸性或碱性。A. 在碱性溶液中, Al^{3+} 与 OH^- 反应, 不能大量共存, 而在酸性溶液中该离子组可以大量共存, A 与题意不符; B. 在碱性溶液中, 该离子组能大量共存, 而在酸性溶液中 CO_3^{2-} 与 H^+ 反应, 不能大量共存, B 与题意不符; C. 在碱性溶液中, NH_4^+ 与 OH^- 反应, 不能大量共存, 而在酸性溶液中该离子组可以大量共存, C 与题意不符; D. 在碱性溶液中, NH_4^+ 与 OH^- 反应, 不能大量共存, 在酸性溶液中, SiO_3^{2-} 与 H^+ 反应, 不能大量共存, D 符合题意。

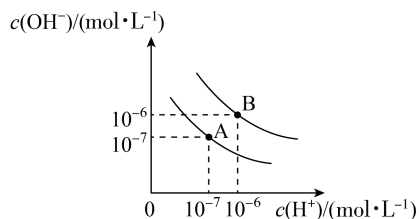
4. 常温下, 将一定浓度的盐酸和醋酸加水稀释, 溶液的导电能力随溶液体积变化的曲线如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. 两溶液稀释前的浓度相同
- B. a、b、c 三点溶液的 pH 由大到小的顺序为 $b > a > c$
- C. b 点的 K_w 比 a 点的 K_w 大
- D. a 点由水电离出的 $n(\text{H}^+)$ 小于 c 点由水电离出的 $n(\text{H}^+)$

【解析】A. 稀释之前,两种溶液导电能力相等,说明离子浓度相等,由于醋酸为弱电解质,不能完全电离,则醋酸浓度大于盐酸浓度,A 错误;B. 导电能力越强,说明离子浓度越大,酸性越强,则 a 、 b 、 c 三点溶液的 pH 由大到小的顺序为 $b > a > c$,B 正确;C. 相同温度下, K_w 相同,C 错误;D. c 点离子浓度大于 a 点离子浓度,溶液离子浓度越大,氢离子浓度就越大,对水的电离抑制程度越大,则 c 点由水电离出的 H^+ 物质的量浓度小于 a 点由水电离出的 H^+ 物质的量浓度, c 点溶液体积更小,故由水电离出的氢离子的物质的量更小,D 错误。

5. 已知水在 25 °C 和 95 °C 时的电离平衡曲线如图所示:



(1) 25 °C 时水的电离平衡曲线应为 A (填“A”或“B”)。其理由是 水的电离是吸热过程,温度越高, K_w 越大。

(2) 95 °C 时,将 pH=9 的 NaOH 溶液与 pH=4 的 H_2SO_4 溶液混合,若所得混合溶液的 pH=7,则 NaOH 溶液与 H_2SO_4 溶液的体积比为 1:9。

(3) 25 °C 时,等体积的 pH=12 的 NaOH 溶液和氨水分别与 0.1 mol/L 的盐酸发生中和反应时,恰好完全反应时消耗盐酸的体积 后者多 (填“前者多”“后者多”或“一样多”)。

(4) 95 °C 时,某溶液中由水电离出的 H^+ 浓度为 10^{-8} mol/L,则该溶液的 pH= 8 或 4。

(5) 在一定温度下,有三种酸:

a. 醋酸; b. 硫酸; c. 盐酸。

① 当三种酸的物质的量浓度相同时,三种溶液中水的电离程度由大到小的顺序是 $a > c > b$ (用 a、b、c 表示,下同)。

② 当三种酸的 pH 相同、体积相同时,分别加入足量的锌,产生 H_2 的体积(相同状况)由大到小的顺序为 $a > b = c$ 。

【解析】(1) 水的电离为吸热过程,温度越高, K_w 越大,由图像可知,A 点所在曲线为 25 °C 时水的电离平衡曲线,水的离子积常数为 10^{-14} 。

(2) 95 °C 时纯水的 pH=6,混合溶液的 pH=7,说明酸碱混合时碱过量,溶液呈碱性。pH=9 的 NaOH 溶液中 $c(OH^-) = 10^{-3}$ mol/L, pH=4 的 H_2SO_4 溶液中 $c(H^+) = 10^{-4}$ mol/L,设酸的体积为 x ,碱的体积为 y ,则酸碱混合后 $c(OH^-) = \frac{10^{-3}y - 10^{-4}x}{x+y}$ mol/L = 10^{-5} mol/L,解得 $y : x = 1 : 9$ 。

(3) 氢氧化钠为强电解质,在水溶液中完全电离,一水合氨为弱电解质,在水溶液中部分电离,所以 25 °C 时,对于等体积的 pH=12 的 NaOH 和氨水溶液,氢氧化钠的物质的量小于氨水的物质的量,则与 0.1 mol/L 的盐酸发生中和反应时,恰好完全反应时氨水消耗盐酸的体积多于氢氧化钠。

(4) 95 °C 时, $K_w = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 1 \times 10^{-12}$,某溶液由水电离出的 H^+ 的浓度为 10^{-8} mol/L,当溶液呈碱性时, $c(OH^-) = 1 \times 10^{-4}$ mol/L,则 pH=8;当溶液呈酸性时, $c(H^+) = 10^{-4}$ mol/L,则 pH=4。

(5) ① 解题关键是判断三种酸对水的电离的抑制情况,醋酸是弱酸,电离出的 H^+ 最少,盐酸完全电离,硫酸电离出的氢离子比盐酸多,故答案为 $a > c > b$ 。② 醋酸为弱酸,其中还有很多醋酸分子存在,随着与锌的反应的进行,醋酸不断电离,所以放出的氢气最多,盐酸与硫酸中氢离子的物质的量相等,所以产生氢气的量相同。



温馨提示:请自主完成课后作业(十四)

课后作业 · 单独成册

第2课时 溶液的pH计算

自主预习



知新导学

1. 单一溶液 pH 的计算

(1) 强酸溶液 (25 °C), 如 H_nA , 设其浓度为 $c \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c(H^+) = \underline{nc} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $pH = -\lg c(H^+) = -\lg(\underline{nc})$ 。

(2) 强碱溶液 (25 °C), 如 $B(OH)_n$, 设其浓度为 $c \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c(H^+) = \frac{10^{-14}}{nc} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $pH = -\lg c(H^+) = 14 + \lg(nc)$ 。

2. 酸、碱溶液稀释后的 pH 变化规律

(1) $pH=1$ 的盐酸加水稀释 10^3 倍后, 溶液中 $c(H^+)$ 为 $\underline{1.0 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, pH 为 4。

(2) $pH=5$ 的盐酸加水稀释 10^3 倍, 溶液中 $c(H^+) = c(H^+)_{\text{水}} + c(H^+)_{\text{HCl}}$, 接近 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 其 pH 接近 7。

(3) 常温下, $pH=13$ 的 $NaOH$ 溶液加水稀释 10^3 倍后, 溶液中 $c(OH^-)$ 为 $\underline{1.0 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 溶液中 $c(H^+)$ 为 $\underline{1.0 \times 10^{-10}} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, pH 为 10; 若加水稀释 10^n 倍, 其 pH 为 $13-n$ (大于 7)。



小试牛刀

1. 25 °C 时, 0.01 mol/L 醋酸的 pH 大约是 (B)

- A. 2 B. 4 C. 7 D. 10

【解析】0.01 mol/L 醋酸溶液呈酸性, pH 小于 7; 若醋酸为强酸, 0.01 mol/L 醋酸溶液中 $c(H^+) = 0.01 \text{ mol/L}$, $pH = -\lg c(H^+) = 2$; 事实上醋酸为弱酸, 不能完全电离, 故 $c(H^+) < 0.01 \text{ mol/L}$, $7 > pH > 2$, 答案选 B。

2. 常温下, $pH=13$ 的强碱溶液与 $pH=2$ 的强酸溶液混合, 所得混合液的 $pH=11$, 则强碱与强酸的体积比是 (忽略混合后溶液体积变化) (B)

- A. 11 : 1 B. 1 : 9
C. 1 : 11 D. 9 : 1

【解析】忽略混合后溶液体积变化, $pH=13$ 的强碱溶液的氢氧根离子浓度为 0.1 mol/L, $pH=2$ 的强酸溶液中氢离子浓度为 0.01 mol/L, 设强碱体积为 V_1 , 强酸体积为 V_2 , $0.1 \text{ mol/L} \times V_1 - 0.01 \text{ mol/L} \times V_2 = 0.001 \text{ mol/L} \times (V_1 + V_2)$, $0.099V_1 = 0.011V_2$, 则 $V_1 : V_2 = 1 : 9$, 答案为 B。

3. 某温度下, 纯净水中的 $c(H^+) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则该温度下 0.01 mol/L 的 $NaOH$ 溶液的 pH 为 (C)

- A. 2 B. 6 C. 10 D. 12

【解析】由题可知, 纯净水中的 $c(H^+) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则 $c(OH^-) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则该温度下的 $K_w = 1 \times 10^{-12}$ 。0.01 mol/L 的 $NaOH$ 溶液中, $c(OH^-) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则 $c(H^+) = \frac{K_w}{c(OH^-)} = 1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 所以溶液的 $pH=10$, 选 C。

互动课堂



合作探究

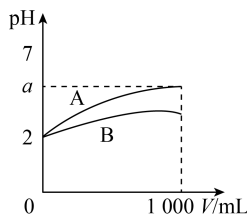
探究 1 酸、碱稀释后溶液 pH 的计算

常温下任何酸(或碱)溶液无限稀释时, 溶液的 pH 都不能大于 7(或小于 7), 只能接近 7。具体见下表:

溶液	稀释前溶液的 pH		稀释后溶液的 pH
酸	强酸	$pH=a$	$pH=a+n$
	弱酸		$a < pH < a+n$
碱	强碱	$pH=b$	$pH=b-n$
	弱碱		$b-n < pH < b$

注意: 表中 $a+n < 7, b-n > 7$ 。

【例 1】 $pH=2$ 的 A、B 两种酸溶液各 1 mL, 分别加水稀释到 1 000 mL, 其溶液的 pH 与溶液体积 (V) 的关系如图所示, 则下列说法正确的是 ()



- A. A、B 两种酸溶液物质的量浓度一定相等
B. 稀释相同倍数, A 酸溶液中的 $c(H^+)$ 比 B 酸溶液中的大
C. $a=5$ 时, A 是弱酸, B 是强酸
D. 若 A、B 都是弱酸, 则 $5 > a > 2$

【答案】D

【解析】 $pH=2$ 的两溶液稀释 10^3 倍, B 溶液 pH 小于 A 溶液, 则说明 B 一定是弱酸, 若 $a = -\lg c(H^+) = -\lg(\frac{1 \times 10^{-2} \times 1}{1000}) = 5$, 则 A 为强酸; 若 $2 < a < 5$, 则 A 为弱酸, 且酸性强于 B。A. 由稀释过程中 pH 变化可知, A、B 酸性一定不同, A、B 两种酸溶液物质的量浓度一定不相等, A 错误; B. 由图像可知, 稀释相同倍数时, A 溶液 pH 更高, 说明 A 溶液稀释后酸性更弱, 因此 $c_B(H^+) > c_A(H^+)$, B 错误; C. 由上述分析可知, $a=5$ 时, A 为强酸, B 为弱酸, C 错误; D. 由上述分析可知, 若 A、B 都是弱酸, 则 $5 > a > 2$, D 正确。

【点睛】酸、碱溶液稀释相同倍数时, 强电解质溶液比弱电解质溶液的 pH 变化幅度大; 酸、碱溶液无限稀释时, 溶液无限接近中性。

【变式训练 1】下列关于盐酸与醋酸两种稀溶液的说法正确的是 (C)

A. 两溶液中分别加入少量对应的钠盐, $c(\text{H}^+)$ 均明显减小

B. $\text{pH}=3$ 的两溶液稀释 100 倍, pH 都为 5

C. 100 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两溶液能中和等物质的量的氢氧化钠

D. 相同浓度的两溶液中 $c(\text{H}^+)$ 相同

【解析】A. 醋酸中存在电离平衡, 加入醋酸钠, $c(\text{H}^+)$ 明显减小, 但是盐酸中加入少量的氯化钠, pH 几乎不变, A 错误; B. $\text{pH}=3$ 的两种溶液稀释 100 倍, 盐酸溶液 pH 为 5, 醋酸溶液中存在电离平衡, 稀释促进水解, 溶液中的氢离子浓度大于盐酸的, 溶液 pH 小于 5, B 错误; C. 100 mL 0.1 mol/L 的两溶液中 HCl 和 CH_3COOH 物质的量相等, 消耗氢氧化钠的物质的量是相等的, C 正确; D. 醋酸是弱电解质, 盐酸是强电解质, 相同浓度的两溶液中盐酸的 $c(\text{H}^+)$ 大于醋酸的, D 错误。

探究 2 酸碱混合溶液的 pH 计算

1. 两种强酸混合

$$c(\text{H}^+)_{\text{混}} = \frac{c_1(\text{H}^+)V_1 + c_2(\text{H}^+)V_2}{V_1 + V_2}$$

2. 两种强碱混合

$$c(\text{OH}^-)_{\text{混}} = \frac{c_1(\text{OH}^-)V_1 + c_2(\text{OH}^-)V_2}{V_1 + V_2} \xrightarrow{K_w} c(\text{H}^+) \rightarrow \text{pH}$$

3. 强酸与强碱混合 (25°C 时)

(1) 若恰好完全反应, 溶液呈中性, $\text{pH}=7$ 。

(2) 酸过量

$$c(\text{H}^+)_{\text{过量}} = \frac{c_{\text{酸}}(\text{H}^+)V_{\text{酸}} - c_{\text{碱}}(\text{OH}^-)V_{\text{碱}}}{V_{\text{酸}} + V_{\text{碱}}} \rightarrow \text{pH}$$

(3) 碱过量

$$c(\text{OH}^-)_{\text{过量}} = \frac{c_{\text{碱}}(\text{OH}^-)V_{\text{碱}} - c_{\text{酸}}(\text{H}^+)V_{\text{酸}}}{V_{\text{酸}} + V_{\text{碱}}} \xrightarrow{K_w} c(\text{H}^+) \rightarrow \text{pH}$$

特殊: 强酸、强碱溶液等体积混合时 pH 的计算

混合物质	两种溶液 pH 关系	混合后溶液 pH
A、B 均为酸	$\text{pH}_A < \text{pH}_B$, 且 pH 之差 ≥ 2	$\text{pH}_A + \lg 2 \approx \text{pH}_A + 0.3$
A、B 均为碱	$\text{pH}_A < \text{pH}_B$, 且 pH 之差 ≥ 2	$\text{pH}_B - \lg 2 \approx \text{pH}_B - 0.3$
A 是酸, B 是碱	$\text{pH}_A + \text{pH}_B = 14$	7
	$\text{pH}_A + \text{pH}_B < 14$ (酸剩余)	$\text{pH}_A + \lg 2 \approx \text{pH}_A + 0.3$
	$\text{pH}_A + \text{pH}_B > 14$ (碱剩余)	$\text{pH}_B - \lg 2 \approx \text{pH}_B - 0.3$

(4) 强酸、强碱溶液混合后显中性:

$$\text{pH}_1 + \text{pH}_2 = 14, V_{\text{酸}} : V_{\text{碱}} = 1 : 1;$$

$$\text{pH}_1 + \text{pH}_2 \neq 14, V_{\text{酸}} : V_{\text{碱}} = 10^{[(\text{pH}_1 + \text{pH}_2) - 14]}.$$

4. 强酸与弱碱或强碱与弱酸等体积混合

当 $\text{pH}_{\text{酸}} + \text{pH}_{\text{碱}} = 14$ 时, 若是强酸与弱碱混合, 则弱碱过量, $\text{pH} > 7$; 若是强碱与弱酸混合, 则弱酸过量, $\text{pH} < 7$

【例 2】 $\text{pH}=13$ 的强碱溶液与 $\text{pH}=2$ 的强酸溶液混合后, 所得混合液的 $\text{pH}=11$, 则强碱溶液与强酸溶液的体积比是 ()

A. 11 : 1

B. 9 : 1

C. 1 : 11

D. 1 : 9

【答案】D

【解析】常温下, $\text{pH}=13$ 的强碱溶液和 $\text{pH}=2$ 的强酸溶液中 OH^- 和 H^+ 浓度分别是 0.1 mol/L 和 0.01 mol/L 。设二者体积比为 $a : b$, 二者混合后所得溶液的 $\text{pH}=11$, 则反应中强碱是过量的, 反应后 OH^- 的浓度是 0.001 mol/L , 则 $0.001 = \frac{0.1a - 0.01b}{a + b}$, 解得 $a : b = 1 : 9$, 答案选 D。

【变式训练 2】常温下, 取浓度相同的 NaOH 和 HCl 溶液, 以 3 : 2 体积比相混合, 所得溶液的 pH 等于 12, 则原溶液的浓度为 ()

A. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

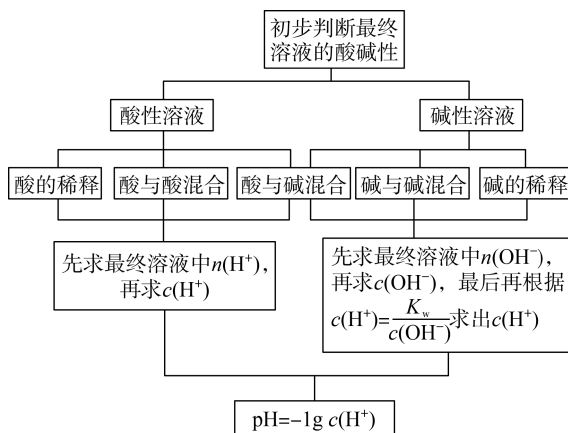
B. $0.017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C. $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

【解析】取浓度相等的 NaOH 和 HCl 溶液, 以 3 : 2 体积比相混合后 $\text{pH}=12$, 说明碱过量, 剩余的 $c(\text{OH}^-) = 0.01 \text{ mol/L}$, 据此列式计算原溶液的浓度。设 NaOH 和 HCl 的物质的量浓度均为 c , NaOH 和 HCl 溶液以 3 : 2 体积比相混合, 体积分别为 $3V$ 和 $2V$, 则 $c(\text{OH}^-) = \frac{c \cdot 3V - c \cdot 2V}{5V} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 解得 $c = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确。

探究 3 计算溶液 pH 的一般思路



A. 4.4

B. 4.8

C. 5.0

D. 5.4

【答案】C

【解析】将 15 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) 加入 5 mL $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中, 两者反应, NaOH 反应完, 生成 CH_3COONa 的物质的量为 $0.005 \text{ L} \times 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01 \text{ mol}$, 剩余 CH_3COOH 的物质的量为 $0.015 \text{ L} \times 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.005 \text{ L} \times 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.005 \text{ mol}$, 将混合溶液稀释至 100 mL, 则 CH_3COOH 的物质的量浓度为 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{\text{总}}} = \frac{0.005 \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

CH_3COONa 的物质的量浓度为 $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COONa})}{V_{\text{aq}}} = \frac{0.01 \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{H}^+) \times 0.1}{0.05} = 1.8 \times 10^{-5}$, $c(\text{H}^+) = 9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则制得的溶液 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(9 \times 10^{-6}) = 6 - \lg 9 \approx 5.0$, C 符合题意。

点睛 酸碱溶液混合后 pH 计算的关键是判断哪种溶液过量。酸过量则求氢离子的浓度, 碱过量则求氢氧根离子的浓度, 然后根据水的离子积常数再求氢离子的浓度。

【变式训练 3】 25 °C 时, 在一定体积 $\text{pH}=12$ 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中, 逐滴加入一定物质的量浓度的 NaHSO_4 溶液, 当溶液中的 Ba^{2+} 恰好完全沉淀时, 溶液 $\text{pH}=11$, 若体积可以加和, 则 $V[\text{Ba}(\text{OH})_2] : V(\text{NaHSO}_4)$ 为 (A)

- A. 1 : 4 B. 4 : 1
C. 2 : 1 D. 1 : 2

【解析】 $\text{pH}=12$ 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol/L}$, 设溶液体积为 x , 得到氢氧根离子物质的量为 $x \times 10^{-2} \text{ mol}$, 溶液中的 Ba^{2+} 恰好完全沉淀时反应的硫酸氢钠物质的量为 $0.5x \times 10^{-2} \text{ mol}$, 设硫酸氢钠溶液体积为 y , 依据反应 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NaHSO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, 混合后溶液 $\text{pH}=11$, 则反应后的溶液中氢氧根离子浓度 $c(\text{OH}^-) = 10^{-3} \text{ mol/L}$, 所以 $\frac{x \times 10^{-2} - 0.5x \times 10^{-2}}{x + y} = 10^{-3}$, 整理可得 $x : y = 1 : 4$, 答案为 A。

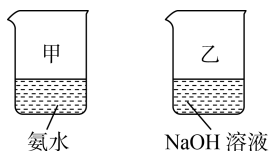
随堂小练

1. 900 mL $\text{pH}=5$ 的盐酸和 100 mL $\text{pH}=1$ 的盐酸混合, 该混合溶液的 pH 约为 (A)

- A. 2 B. 3
C. 4 D. 5

【解析】 900 mL $\text{pH}=5$ 的盐酸和 100 mL $\text{pH}=1$ 的盐酸混合, $c(\text{H}^+) = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.9 \text{ L} + 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.1 \text{ L}}{0.9 \text{ L} + 0.1 \text{ L}} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(1 \times 10^{-2}) = 2$, A 符合题意。

2. 甲、乙两烧杯中溶液的体积均为 20 mL, pH 均为 13, 分别稀释至原体积的 100 倍后, 甲、乙两烧杯中溶液 pH 的关系正确的是 (C)



- A. 甲 < 乙 B. 甲 = 乙
C. 甲 > 乙 D. 不能确定

【解析】 氨水与 NaOH 的 pH 均为 13, $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$, NaOH 是强碱, OH^- 完全电离, 稀释 100 倍后, $c(\text{OH}^-) = 0.001 \text{ mol/L}$, pH 为 11; 氨水为弱碱, 溶液中除了 0.1 mol/L OH^- 之外, 还有大量未电离的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在稀释过程中会不断电离出 OH^- , 因此稀释 100 倍后, $c(\text{OH}^-) > 0.001 \text{ mol/L}$, 故

$\text{pH} > 11$ 。由上述分析可知, 稀释至原体积的 100 倍后, 甲、乙两烧杯中溶液 pH 的关系为甲 > 乙, 答案选 C。

3. 关于下列溶液混合后的 pH (忽略体积变化) 说法不正确的是 (D)

- A. 25 °C 时, $\text{pH}=2$ 的盐酸和 $\text{pH}=11$ 的烧碱溶液按体积比 1 : 9 充分反应后, 溶液的 $\text{pH}=4$
B. 25 °C 时, $\text{pH}=2$ 和 $\text{pH}=4$ 的盐酸溶液按体积比 1 : 10 充分混合后, 溶液的 $\text{pH}=3$
C. 25 °C 时, $\text{pH}=3$ 的盐酸和 $\text{pH}=3$ 的醋酸溶液以任意比例混合后, 溶液的 $\text{pH}=3$
D. 25 °C 时, $\text{pH}=9$ 和 $\text{pH}=11$ 的烧碱溶液等体积混合, $\text{pH}=10$

【解析】 A. 25 °C 时, $\text{pH}=2$ 的盐酸中氢离子浓度为 10^{-2} mol/L , $\text{pH}=11$ 的烧碱溶液中氢氧根离子浓度为 10^{-3} mol/L , $\text{pH}=2$ 的盐酸和 $\text{pH}=11$ 的烧碱溶液按体积比 1 : 9 充分反应后, 混合溶液中氢离子浓度为 $\frac{10^{-2} \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} - 10^{-3} \text{ mol/L} \times 9 \text{ L}}{1 \text{ L} + 9 \text{ L}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 溶液的 $\text{pH}=4$, A 正确; B. 25 °C 时, $\text{pH}=2$ 和 $\text{pH}=4$ 的盐酸溶液按体积比 1 : 10 充分混合后, 混合溶液中氢离子浓度为 $\frac{10^{-2} \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} + 10^{-4} \text{ mol/L} \times 10 \text{ L}}{1 \text{ L} + 10 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 溶液的 $\text{pH}=3$, B 正确; C. 25 °C 时, $\text{pH}=3$ 的盐酸和 $\text{pH}=3$ 的醋酸溶液以任意比例混合后, 氢离子浓度始终为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 溶液的 $\text{pH}=3$, C 正确; D. 25 °C 时, $\text{pH}=9$ 和 $\text{pH}=11$ 的烧碱溶液等体积混合, 混合溶液中氢氧根离子浓度为 $\frac{10^{-5} \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} + 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1 \text{ L}}{1 \text{ L} + 1 \text{ L}} =$

$5.05 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 氢离子浓度 $= \frac{K_w}{5.05 \times 10^{-4}} \approx 2 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 10.7$, D 不正确。

4. 某温度下, 水的离子积常数 $K_w = 10^{-12}$ 。该温度下, 将 $\text{pH}=4$ 的 H_2SO_4 溶液与 $\text{pH}=9$ 的 NaOH 溶液混合并保持恒温, 欲使混合溶液的 $\text{pH}=7$, 则稀硫酸与 NaOH 溶液的体积比为 (B)

- A. 1 : 10 B. 9 : 1
C. 10 : 1 D. 99 : 21

【解析】 某温度下, 水的离子积常数 $K_w = 10^{-12}$ 。该温度下, 设硫酸溶液的体积为 V_1 , $\text{pH}=4$ 的 H_2SO_4 溶液中 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 设氢氧化钠溶液的体积为 V_2 , $\text{pH}=9$ 的 NaOH 溶液中 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{1 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-9}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 将两溶液混合并保持恒温, 欲使混合溶液的 $\text{pH}=7$, 则溶液显碱性, 溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则有 $\frac{1 \times 10^{-3} \times V_2 - 1 \times 10^{-4} \times V_1}{V_1 + V_2} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_1 : V_2 = 9 : 1$, B 符合题意。

5. 在 25 °C 时, 有 pH 为 a 的 HCl 溶液和 pH 为 b 的 NaOH 溶液, 取 $V_a \text{ L}$ 该 HCl 溶液用该 NaOH 溶液中和, 需 $V_b \text{ L}$ NaOH 溶液, 问:

- (1) 若 $a + b = 14$, 则 $V_a : V_b = 1$ 。
(2) 若 $a + b = 13$, 则 $V_a : V_b = 0.1$ 。
(3) 若 $a + b > 14$, 则 $V_a : V_b = 10^{a+b-14}$, 且 $V_a >$

(填“>”“<”或“=”) V_b 。

(4) 25 °C 时, 将体积为 V_a 、pH = a 的某一元强碱与体积为 V_b 、pH = b 的某二元强酸混合。

① 若所得溶液的 pH = 11, 且 $a = 13$, $b = 2$, 则 $V_a : V_b =$ 1 : 9。

② 若所得溶液的 pH = 7, 且已知 $V_a > V_b$, $b = 0.5a$, b 的值可不可以等于 4? 可以 (填“可以”或“不可以”)。

【解析】 根据强酸与强碱完全中和时, 溶液呈中性, 则有 $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$, 即 $10^{-a}V_a = 10^{b-14}V_b$, $\frac{V_a}{V_b} = \frac{10^{b-14}}{10^{-a}} = 10^{a+b-14}$ 。

(1) 若 $a + b = 14$, 则 $\frac{V_a}{V_b} = 10^0 = 1$ 。

(2) 若 $a + b = 13$, 则 $\frac{V_a}{V_b} = 10^{-1} = 0.1$ 。

(3) 若 $a + b > 14$, 则 $\frac{V_a}{V_b} = 10^{a+b-14} > 10^0 = 1$, 即 $V_a > V_b$ 。

(4) ① 混合后溶液 pH 为 11, 说明碱过量, 根据 $a = 13$, $b = 2$ 可知, 过量氢氧根浓度为 10^{-3} mol/L , 则强酸强碱中和后,

OH^- 的浓度为 $\frac{10^{-1}V_a - 10^{-2}V_b}{V_a + V_b} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $99V_a =$

$11V_b$, 则 $\frac{V_a}{V_b} = 1 : 9$ 。

② 25 °C 时, 将体积为 V_a 、pH = a 的某一元强碱与体积为 V_b 、pH = b 的某二元强酸混合, 若 $b = 4$, 则酸溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $b = 0.5a$, $a = 8$, 碱溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 酸碱恰好完全中和, 则有 $n(\text{OH}^-) = n(\text{H}^+)$, $10^{-6} \times V_a = 10^{-4} \times V_b$, $\frac{V_a}{V_b} = \frac{10^{-4}}{10^{-6}} = 10^2 > 1$, 符合 $V_a > V_b$, 所以 b 可以等于 4。



温馨提示: 请自主完成课后作业(十五)

课后作业 · 单独成册



第3课时 酸碱中和滴定

自主预习



知新导学

1. 实验原理

(1) 依据 中和反应，用已知浓度的酸(或碱)来测定未知浓度的碱(或酸)的方法。

(2) 当酸碱指示剂发生 明显的颜色 变化时，表示反应已完全，即反应到达终点。

2. 实验用品

(1) 仪器：酸式滴定管、碱式滴定管、滴定管夹、铁架台、锥形瓶。

(2) 试剂：标准液、待测液、指示剂、蒸馏水。



小试牛刀

1. 下列有关滴定实验的说法中，正确的是 (D)

- A. 用碱式滴定管量取 18.20 mL KMnO_4 溶液
- B. 用标准盐酸溶液滴定待测氨水溶液的浓度时，最好选用酚酞溶液作指示剂
- C. 酸碱中和滴定的滴定终点一定是反应液的中性点
- D. 中和滴定时，盛装待测液的锥形瓶如果用待测液润洗，会使测量结果偏高

【解析】A. KMnO_4 溶液具有强氧化性，会腐蚀碱式滴定管的橡胶管，因此不能用碱式滴定管量取 KMnO_4 溶液，应该使用酸式滴定管，A 错误；B. 选择指示剂时，人的视觉对颜色变化由浅到深比较敏感，实验误差较小，因此用标准盐酸溶液滴定待测氨水溶液的浓度时，最好选用甲基橙作指示剂，B 错误；C. 酸碱中和滴定是以指示剂的变色点为滴定终点的，此时溶液不一定显中性，因此滴定终点不一定是反应液的中性点，C 错误；D. 中和滴定时，盛装待测液的锥形瓶如果用待测液润洗，则消耗标准溶液体积偏大，会使测量结果偏高，D 正确。

2. 用已知浓度的盐酸滴定未知浓度的 NaOH 溶液时，下列操作正确的是 (D)

- A. 酸式滴定管用蒸馏水洗净后，直接加入已知浓度的盐酸
- B. 锥形瓶用蒸馏水洗净，润洗后加入一定体积的未知浓度的 NaOH 溶液
- C. 滴定时，没有除去滴定管下口的气泡
- D. 滴定时，眼睛注视锥形瓶内溶液颜色的变化

【解析】A. 酸式滴定管用蒸馏水洗净后，没有用标准溶液润洗，直接加入已知浓度的盐酸会导致 $V(\text{标准})$ 偏大，根据

$$c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准}) \times V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$$

分析可知， $c(\text{待测})$ 偏大，A 错误；B. 锥形瓶不需要润洗，可直接加入溶液，润洗会导致 $c(\text{待测})$ 偏大，B 错误；C. 滴定前，没有除去酸式滴定管尖嘴处的气泡，滴定终点时气泡消失，造成 $V(\text{标准})$ 偏大，根据

$$c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准}) \times V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$$

分析可知， $c(\text{待测})$ 偏大，C 错误；D. 滴定时，眼睛注视锥形瓶内溶液颜色的变化，D 正确。

互动课堂



合作探究

探究1 中和滴定原理

1. 实验原理

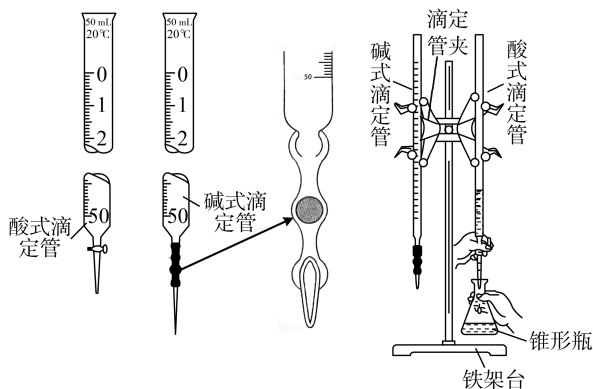
酸碱中和滴定是利用酸碱中和反应，用已知浓度的酸(或碱)来测定未知浓度的碱(或酸)的实验方法。以标准 HCl 溶液滴定待测 NaOH 溶液为例，待测 NaOH 溶液的物质的量浓度 $c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$ 。

2. 酸碱中和滴定的关键

- (1) 准确测定标准液和待测液的体积。
- (2) 准确判断滴定终点。

3. 实验用品

(1) 仪器



(2) 试剂：标准液、待测液、指示剂、蒸馏水。

(3) 滴定管

- ① 构造：“0”刻度线在上方，尖嘴部分无刻度。
- ② 精确度：读数可精确到 0.01 mL。
- ③ 洗涤：先用蒸馏水洗涤，再用待装液润洗。
- ④ 排气泡：如果滴定管尖嘴部分有气泡，应快速放液排出气泡。

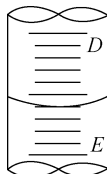
⑤使用注意事项

试剂性质	滴定管	原因
酸性、氧化性	酸式滴定管	氧化性物质易腐蚀橡胶管
碱性	碱式滴定管	碱性物质易腐蚀玻璃,致使玻璃活塞无法打开

4. 常用酸碱指示剂及其变色范围

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

【例 1】如图表示 50 mL 滴定管中液面的位置,如果液面处的读数是 a mL,则滴定管中液体的体积 ()



- A. 是 a mL
B. 是 $(50-a)$ mL
C. 一定大于 a mL
D. 一定大于 $(50-a)$ mL

【答案】D

【解析】滴定管刻度值从上到下逐渐增大,由于滴定管最大刻度下方无刻度,50 mL 滴定管中实际可盛放液体的体积大于 50 mL,如果液面处的读数是 a mL,则滴定管中液体的体积一定大于 $(50-a)$ mL,答案选 D。

点睛 注意滴定管的最高刻度下方是没有刻度的,且最大刻度下方还存有溶液。

【变式训练 1】下列关于酸碱中和滴定实验的叙述正确的是 (C)

- A. 滴定终点时溶液一定显中性
B. 滴定过程中,接近滴定终点改用胶头滴管继续滴加
C. 酸式滴定管可盛装氧化性试剂
D. 用 25 mL 滴定管进行中和滴定时,用去标准液的体积为 21.7 mL

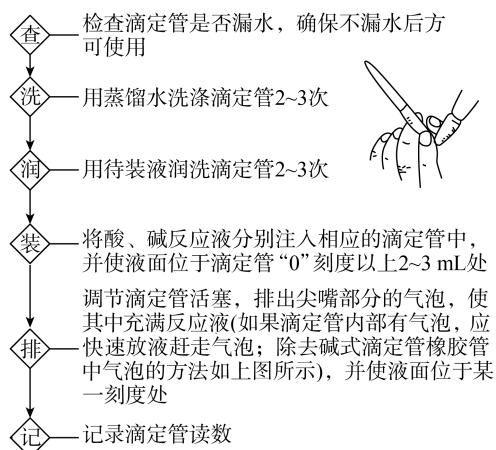
【解析】A. 用氢氧化钠溶液滴定硫酸溶液到滴定终点时,指示剂指示反应终点的变色点不一定正好 $\text{pH}=7$,所以混合溶液不一定显中性,A 错误;B. 滴定过程中,使用滴定管缓慢滴加溶液,无须改用胶头滴管,B 错误;C. 酸式滴定管全为玻璃构造,可盛装氧化性试剂,C 正确;D. 滴定管每个小刻度为 0.1 mL,读数读到 0.01 mL,用 25 mL 滴定管进行中和滴定时,用去标准液的体积应为 21.70 mL,D 错误。

探究 2 中和滴定实验操作

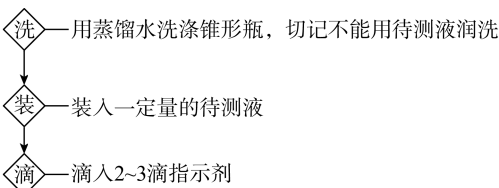
以标准盐酸溶液滴定待测 NaOH 溶液为例

(1) 滴定前的准备

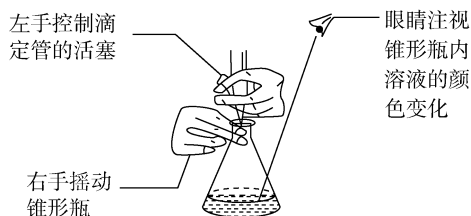
① 滴定管:查漏→水洗→润洗→装液→排气泡→调液面→记录数据。



② 锥形瓶:水洗→装液→加指示剂。



(2) 滴定



(3) 终点判断

等到滴入最后一滴标准液,指示剂变色,且在半分钟内不恢复原来的颜色,视为滴定终点,记录标准液的体积。

(4) 数据处理

按上述操作重复 2~3 次,求出用去标准盐酸体积的平均值,根据 $c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$ 计算。

【例 2】有关中和滴定的部分操作如下:①用标准液润洗滴定管;②往滴定管内注入标准溶液;③检查滴定管是否漏水;④滴定;⑤滴加指示剂于待测液中;⑥洗涤。它们的正确顺序是 ()

- A. ③⑥①②⑤④
B. ①②⑥④③⑤
C. ⑤④③②①⑥
D. ③①②④⑤⑥

【答案】A

【解析】根据滴定原理分析知中和滴定操作顺序为检漏、洗涤、润洗、装液、取待测液并滴加指示剂、滴定等操作,可知正确的顺序是③⑥①②⑤④。答案选 A。

点睛 滴定管是在滴定中使用的,润洗之前要先用蒸馏水洗 2~3 次,然后用待装液润洗,目的是保证滴定管中滴出来的溶液浓度不变,如果不润洗,直接加入待装液,原来用蒸馏水洗时残留的水会使溶液稀释。

【变式训练 2】酸碱中和滴定是化学中重要的定量实验,准确量取 25.00 mL 某待测浓度的盐酸于锥形瓶中,用 0.100 0 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定。下列说法正确的是 (C)

- A. 锥形瓶用蒸馏水洗涤以后,再用待测液进行润洗
B. 使用酚酞溶液作指示剂,当锥形瓶中的溶液由红色变为无色时停止滴定
C. 盛 NaOH 标准溶液的滴定管尖嘴部分有气泡未排出就开始滴定,到达滴定终点时气泡消失,则导致测定结果偏高
D. 实验结束,某同学记录的氢氧化钠溶液的体积为 21.6 mL

【解析】A. 锥形瓶用蒸馏水洗涤以后,可直接盛放待测液,不能用待测液进行润洗,A 错误;B. 用酚酞溶液作指示剂,滴定前锥形瓶中为无色溶液,则当锥形瓶中溶液由无色变红色,且半分钟内不褪色时停止滴定,B 错误;C. 盛 NaOH 标准溶液的滴定管尖嘴部分有气泡未排出就开始滴定,导致 NaOH 标准液体积偏高,待测液测定结果偏高,C 正确;D. 滴定管精确度为 0.01 mL,故读数应为 21.60 mL,D 错误。

探究 3 中和滴定实验误差分析(以标准盐酸滴定待测 NaOH 溶液为例)

原理:依据 $c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准}) = c(\text{待测}) \cdot V(\text{待测})$,所以 $c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$,因为 $c(\text{标准})$ 与 $V(\text{待测})$ 已确定,所以只要分析出不正确操作引起的 $V(\text{标准})$ 的变化,即可得出结果。

步骤	操作	$V(\text{标准})$	$c(\text{待测})$
洗涤	酸式滴定管未用标准酸溶液润洗	变大	偏高
	碱式滴定管未用待测溶液润洗	变小	偏低
	锥形瓶用待测溶液润洗	变大	偏高
	锥形瓶洗净后还留有蒸馏水	不变	无影响
取液	放出碱液的滴定管开始时有气泡,放出碱液后气泡消失	变小	偏低
滴定	酸式滴定管滴定前有气泡,滴定终点时气泡消失	变大	偏高
	振荡锥形瓶时部分液体溅出	变小	偏低
	部分酸液滴在锥形瓶外	变大	偏高
	溶液颜色较浅时滴入酸液过快,停止滴定后反加一滴碱液颜色无变化	变大	偏高
读数	酸式滴定管滴定前读数正确,滴定后俯视读数(或“前仰后俯”)	变小	偏低
	酸式滴定管滴定前读数正确,滴定后仰视读数(或“前俯后仰”)	变大	偏高

【例 3】用已知物质的量浓度的 NaOH 溶液滴定未知浓度的 HCl 溶液时,下列操作会导致测定结果偏小的是 ()

- ①酸式滴定管用蒸馏水洗净后未用待装液润洗
②碱式滴定管用蒸馏水洗净后未用待装液润洗
③取酸时滴定管尖嘴处未充满溶液,取完后充满溶液
④滴定前碱式滴定管尖嘴处未充满溶液,滴定至终点时充满溶液
⑤锥形瓶用蒸馏水洗净后再用待测液润洗
⑥滴定时摇晃锥形瓶将酸液溅出瓶外
⑦滴定过程中,滴定管漏液

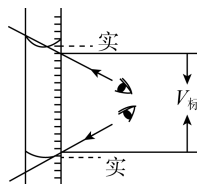
⑧读取标准溶液体积时,滴定前仰视,滴定后俯视

- A. ②④
B. ①③⑥⑧
C. ③⑥⑧
D. ②④⑥⑧

【答案】B

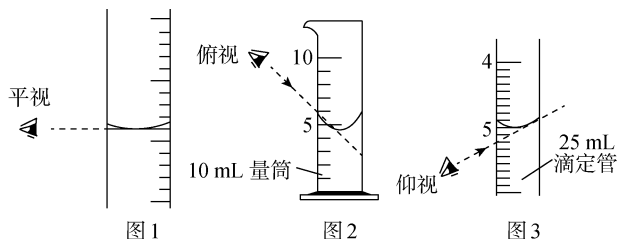
【解析】NaOH 滴定 HCl,标准液 NaOH 装在碱式滴定管中,量取盐酸可用酸式滴定管,取待测液 HCl 盛放于锥形瓶中。依据公式 $c(\text{待测}) = \frac{c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})}{V(\text{待测})}$,将错误操作

归结到对 $V(\text{NaOH})$ 的影响,进而判断操作对结果的影响。
①酸式滴定管未用待测液润洗,导致 HCl 被稀释,所取待测液溶质 HCl 偏少,则消耗标准液 NaOH 体积偏小,导致测定结果偏小;
②碱式滴定管未润洗,导致标准液 NaOH 被稀释,则中和等量的待测液,消耗 NaOH 体积偏大,导致测定结果偏大;
③此操作导致所取待测液有一部分残留在滴定管尖嘴处,故所取待测液偏少,则消耗标准液 NaOH 体积偏小,导致测定结果偏小;
④终点时尖嘴处的标准液未使用,故终点读数偏大,计算出的标准液体积偏大,导致测定结果偏大;
⑤锥形瓶不需要润洗,若润洗则导致所取待测液偏多,消耗标准液 NaOH 体积偏多,导致测定结果偏大;
⑥锥形瓶中溶液溅出,HCl 损失,则消耗标准液 NaOH 体积偏小,导致测定结果偏小;
⑦滴定管漏液,导致标准液 NaOH 消耗偏多,测定结果偏大;
⑧如图所示,此操作导致计算出的标准液体积偏小,导致测定结果偏小。



符合题意的有①③⑥⑧,答案选 B。

点睛 关于常用量器的读数,最好画图理解:



平视读数(如图 1):实验室中用量筒、移液管或滴定管量取一定体积的液体,读取液体体积时,视线应与凹液面最低点保持水平,视线与刻度的交点即为读数(即“凹液面定视线,视线定读数”)。

俯视读数(如图 2):当用量筒测量液体的体积时,由于俯视视线向下倾斜,寻找切点的位置在凹液面的上侧,读数高于正确的刻度线位置,即读数偏大。

仰视读数(如图 3):读数时,由于仰视视线向上倾斜,寻找切点的位置在凹液面的下侧,因滴定管刻度标法与量筒不同,故读数偏大。

【变式训练 3】准确移取 20.00 mL 某待测 NaOH 溶液于锥形瓶中,用 0.100 0 mol · L⁻¹ HCl 溶液滴定。下述操作可导致被测定 NaOH 溶液浓度偏低的是 (B)

- A. 未用标准液润洗滴定管
B. 达到滴定终点,读数时俯视液面

- C. 盛装待测液的锥形瓶用蒸馏水洗过,未润洗
D. 滴定前滴定管下端尖嘴中有气泡,滴定后气泡消失

【解析】A. 未用标准液润洗滴定管,导致标准液浓度偏低,

消耗标准液的体积偏大,根据 $c_{\text{待}} = \frac{c_{\text{标}} \cdot V_{\text{标}}}{V_{\text{待}}}$ 可得,被测定 NaOH 溶液浓度偏高,A 不符合题意;B. 达到滴定终点,读数时俯视液面,读取的标准液体积偏小,根据 $c_{\text{待}} = \frac{c_{\text{标}} \cdot V_{\text{标}}}{V_{\text{待}}}$ 可得,被测定 NaOH 溶液浓度偏低,B 符合题意;C. 盛装待测液的锥形瓶用蒸馏水洗过,未润洗,不影响测定结果,C 不符合题意;D. 滴定前滴定管下端尖嘴中有气泡,滴定后气泡消失,读取的标准液的体积偏大,根据 $c_{\text{待}} = \frac{c_{\text{标}} \cdot V_{\text{标}}}{V_{\text{待}}}$ 可得,被测定 NaOH 溶液浓度偏高,D 不符合题意。

随堂小练

1. 下列几种情况对中和滴定结果无影响的是 (C)
- ①盛待测液的锥形瓶里留有蒸馏水
 - ②滴定管尖嘴部分在滴定前有气泡
 - ③滴定管在滴定前未将刻度调在“0”,而调在“2.40”
 - ④滴定达终点时视线高于滴定管内液体的凹面的最低点
- A. ① B. ①③④
C. ①③ D. ②③④

【解析】①盛待测液的锥形瓶里留有蒸馏水,不影响待测液溶质的物质的量,不影响消耗标准液的体积,对中和滴定结果无影响,①符合题意;②滴定管尖嘴部分在滴定前有气泡会导致读取的标准液的体积偏大,所测结果偏高,②不符合题意;③滴定管在滴定前未将刻度调在“0”,而调在“2.40”,不影响消耗标准液的体积,对中和滴定结果无影响,③符合题意;④滴定达终点时视线高于滴定管内液体的凹面的最低点会导致读取的标准液的体积偏小,所测结果偏低,④不符合题意;①③符合题意,答案选 C。

2. 下面是一段关于酸碱中和实验操作的叙述:

- ①取一锥形瓶,用蒸馏水洗涤后未干燥;
 - ②用量筒量取 25 mL 待测 NaOH 溶液加入锥形瓶中;
 - ③加入几滴石蕊溶液作指示剂;
 - ④取一支酸式滴定管,洗涤干净;
 - ⑤直接往酸式滴定管中注入标准酸溶液,进行滴定;
 - ⑥左手旋转滴定管的玻璃活塞,右手不停摇动锥形瓶;
 - ⑦两眼注视着滴定管内盐酸溶液液面下降,直至滴定终点。
- 上述文字中错误操作的序号为 (C)

- A. ④⑥⑦ B. ①⑤⑥⑦
C. ②③⑤⑦ D. ③⑤⑦

【解析】①锥形瓶盛放待测液,为防止有其他物质与标准液反应,所以锥形瓶需用蒸馏水洗涤,干燥与否不会影响待测液溶质的量,所以对实验无影响,①正确;②量取待测液和标准液时都需要用相应的滴定管,不能用量筒,②错误;③石蕊溶液变色范围较大,一般不作为指示剂,③错误;④实验前滴定管需洗涤,防止残留物质对实验造成影响,④正确;⑤酸式滴定管需要润洗,否则残留的蒸馏水稀释溶液,影响测定结果,⑤错误;⑥滴定过程中,需要同时控制活塞和振荡锥形瓶,即左手旋转滴定管的玻璃活塞,右手不停摇动锥形瓶,⑥正确;

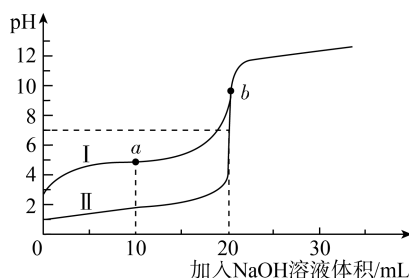
⑦滴定过程中,需要观察锥形瓶中溶液颜色的变化,从而确定滴定终点,⑦错误。综上所述,错误的为②③⑤⑦,答案选 C。

3. 下列各组滴定实验中,对指示剂的选择或滴定终点颜色变化的描述有误的是 (D)

选项	滴定管中的溶液	锥形瓶中的溶液	指示剂	滴定终点颜色变化
A	NaOH 溶液	CH ₃ COOH 溶液	酚酞	无色→浅红色
B	盐酸	氨水	甲基橙	黄色→橙色
C	酸性高锰酸钾溶液	K ₂ SO ₃ 溶液	无	无色→浅紫红色
D	碘水	Na ₂ S 溶液	淀粉	蓝色→无色

【解析】A. 氢氧化钠溶液滴定醋酸,产物醋酸钠溶液呈碱性,选酚酞作指示剂,溶液由无色→浅红色且 30 s 内不变色,即为滴定终点,A 正确;B. 盐酸滴定氨水,产物氯化铵溶液呈酸性,选甲基橙作指示剂,溶液由黄色→橙色且 30 s 内不变色,即为滴定终点,B 正确;C. 酸性高锰酸钾溶液滴定亚硫酸钾溶液,发生氧化还原反应生成硫酸根离子和锰离子,溶液由无色→浅紫红色且 30 s 内不变色,即为滴定终点,C 正确;D. 碘水滴定硫化钠溶液生成碘离子和硫,选淀粉作指示剂,溶液由无色→蓝色且 30 s 内不变色,即为滴定终点,D 不正确。

4. 25 °C,以 0.10 mol · L⁻¹ NaOH 溶液分别滴定 20.00 mL 醋酸溶液和 20.00 mL 盐酸,滴定曲线如图所示,下列说法不正确的是 (A)



- A. 曲线 I 表示醋酸的滴定曲线,且 $K_a \approx 10^{-6}$
B. 达到滴定终点时,曲线 II 溶液 pH 等于 7
C. 初始时盐酸的浓度为 0.10 mol · L⁻¹
D. 滴定醋酸溶液、盐酸时,均可选择酚酞溶液作指示剂

【解析】A. 相同浓度的醋酸和盐酸,盐酸全部电离,氢离子浓度大,pH 小,因此曲线 I 表示醋酸的滴定曲线,且开始时 pH ≈ 3,根据 20.00 mL 盐酸与 0.10 mol · L⁻¹ NaOH 溶液反应消耗 NaOH 溶液的体积为 20.00 mL 可知,盐酸浓度为 0.10 mol · L⁻¹,因此 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} =$

$$\frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{0.1} \approx 10^{-5}, \text{A 错误; B. 达到滴定终点时,曲线 II 溶液中溶质为 NaCl,因此滴定终点时 pH 等于 7, B 正确; C. 根据 A 选项分析可知,初始时盐酸的浓度为 } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ C 正确; D. 醋酸钠溶液呈碱性, NaCl 溶液呈中性,酚酞溶液的变色范围为 } 8.2 \sim 10.0, \text{ 所以滴定醋酸溶液、盐酸时,均可选择酚酞溶液作指示剂, D 正确。}$$

5. 某化学兴趣小组用中和滴定法测定一瓶烧碱溶液的浓度(该烧碱溶液中不含与酸反应的杂质),测定过程如下:



- 将锥形瓶置于酸式滴定管下,锥形瓶下垫一张白纸;
- 分别取 25.00 mL 酸、碱滴定管各一支,洗涤并用待装液润洗;
- 打开酸式滴定管旋塞开始滴定直到终点,记录下终点时滴定管上的读数;
- 取一个用蒸馏水洗净的锥形瓶,从碱式滴定管中放出 20.00 mL 待测碱液于锥形瓶中,滴入 2~3 滴酚酞溶液;
- 碱式滴定管中加入待测烧碱溶液,酸式滴定管中加入 0.100 0 mol · L⁻¹ 的稀盐酸标准溶液,并将两支滴定管尖嘴部分的气泡均赶尽,记下液面刻度;
- 再重复上述操作 2 次。

三次测定获得的数据如下表:

实验次数	待测碱液体积/mL	标准盐酸体积/mL	
		滴定前读数	滴定后读数
1	20.00	0.45	24.40
2	20.00	2.20	26.25
3	20.00	0.10	17.10

- 上述实验操作的正确顺序是 bedacf (填字母序号)。
- 除了酚酞之外,还可以选用 甲基橙 作该实验的指示剂,在锥形瓶下垫一张白纸的作用是 方便观察颜色变化,便于准确判断滴定的终点。
- 在此实验中,如何判断滴定达到了终点? 滴入最后一滴标准液,溶液红色褪去,且半分钟内不恢复原来的颜色。
- 根据实验数据,计算待测碱液的浓度为 0.12 mol · L⁻¹ (保留两位小数)。
- 下列操作中可能使所测烧碱溶液的浓度数值偏低的是 BE (填字母)。
 - 操作 b 中,未润洗酸式滴定管
 - 操作 e 中,碱式滴定管尖嘴处的气泡未赶出,而取液后其尖嘴处的气泡消失了
 - 操作 d 中,装碱液时,锥形瓶中还有少量蒸馏水
 - 操作 c 中,滴定终点时发现酸式滴定管尖嘴处悬挂着一滴溶液
 - 酸式滴定管读数时,滴定前仰视读数,滴定结束时俯视读数

【解析】(1)根据酸碱中和滴定的实验顺序,首先应将酸式滴定管和碱式滴定管分别用相应的溶液润洗,并装好溶液;其次向锥形瓶中加入一定体积的待测液,同时在锥形瓶下放一张白纸以便于观察颜色变化;然后进行滴定操作;最后重复实验 2~3 次。实验操作的正确顺序是 bedacf。

(2)实验中酚酞可以指示溶液中的碱含量,当溶液呈中性时,酚酞从红色变为无色,同时也可以甲基橙作指示剂。当达到滴定终点时,溶液颜色由无色变为红色,在锥形瓶下放一张白纸有助于观察溶液颜色的变化。

(3)滴入最后一滴标准溶液,溶液红色褪去,且半分钟内不恢复原来的颜色,即达滴定终点。

(4)由于实验 3 的误差较大,因此在计算时将此次实验数据舍去。根据 $c_{\text{碱}} \cdot V_{\text{碱}} = c_{\text{酸}} \cdot V_{\text{酸}}$, $c_{\text{酸}} = 0.100 0 \text{ mol/L}$, $V_{\text{碱}} = 20.00 \text{ mL}$, 消耗盐酸的平均体积 $V_{\text{酸}} = \frac{(24.40 - 0.45) + (26.25 - 2.20)}{2} =$

24.00 mL,可求得 $c_{\text{碱}} = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(5)A. 未润洗酸式滴定管会导致盐酸浓度偏低,会消耗更多的盐酸,会使测定值偏高;B. 未赶出碱式滴定管尖嘴处的气泡导致所取待测液体积偏小,使待测值偏低;C. 锥形瓶中有少量的水,虽然使锥形瓶中的溶液浓度发生改变,但溶质的物质的量不变,消耗的标准溶液的量不变,不会导致待测值发生变化;D. 酸式滴定管尖嘴处悬挂一滴溶液,导致所用标准溶液的体积偏大,使待测值偏高;E. 滴定前仰视读数,滴定后俯视读数,导致读取标准溶液的体积偏小,导致待测值偏低。



温馨提示:请自主完成课后作业(十六)

课后作业 · 单独成册



第三节 盐类的水解

第1课时 盐类的水解

自主预习



知新导学

1. 盐的分类

(1)按形成盐的酸碱的强弱不同,盐可分为强酸强碱盐(KNO_3)、强酸弱碱盐(NH_4Cl)、强碱弱酸盐(NaF)、弱酸弱碱盐($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)。

(2)盐溶液的酸碱性

强酸强碱盐的溶液显中性,强碱弱酸盐的溶液显碱性,强酸弱碱盐的溶液显酸性。

2. 盐类的水解

(1)定义:在水溶液中,盐电离出来的离子与水电离出来的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质的反应,叫做盐类的水解。

(2)实质

①强碱弱酸盐或强酸弱碱盐电离→
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{弱酸的阴离子} \rightarrow \text{结合 } \underline{\text{H}^+} \\ \text{弱碱的阳离子} \rightarrow \text{结合 } \underline{\text{OH}^-} \end{array} \right\} \rightarrow \text{生成弱电解质} \rightarrow \text{破坏了}$
水的电离平衡→水的电离程度增大→ $c(\text{H}^+) \neq c(\text{OH}^-)$ →
 溶液呈碱性或酸性。水解反应可表示为:盐+ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ 酸+碱。

②强酸强碱盐不发生水解,溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,溶液呈中性。

(3)盐类水解方程式

①书写模式:盐的离子+ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ 弱酸(或弱碱)+ OH^- (或 H^+)。

② CH_3COONa 溶液: $\underline{\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-}$ 。

NH_4Cl 溶液: $\underline{\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+}$ 。

Na_2CO_3 溶液: $\underline{\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-}$ (第一步水解); $\underline{\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-}$ (第二步水解)。

FeCl_3 溶液: $\underline{\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+}$ 。



小试牛刀

1.氯化铵溶液中加入石蕊溶液,石蕊溶液颜色发生变化,原因是 (B)

- A. NH_4^+ 电离出的 H^+ 使石蕊溶液变色
 B. NH_4^+ 水解使石蕊溶液变色
 C. Cl^- 使石蕊溶液变色
 D. NH_4^+ 使石蕊溶液变色

【解析】石蕊溶液是一种酸碱指示剂,故是由于溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小改变而使石蕊溶液变色的,氯化铵溶液由于 NH_4^+ 发生水解而呈酸性,即 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$,答案为B。

2. 下列反应中,属于水解反应的是 (D)

- A. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
 B. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
 C. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$
 D. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

【解析】A. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 是 HCO_3^- 的电离方程式,A不符合题意;B. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 是 HCO_3^- 与 H_3O^+ 即 H^+ 反应的化学方程式,B不符合题意;C. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ 是 CO_2 与 H_2O 反应的化学方程式,C不符合题意;D. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 是 CO_3^{2-} 的水解方程式,D符合题意。

3. 广义的水解观认为:无论是盐的水解还是非盐的水解,其最终结果是反应中各物质和水分别离解成两部分,然后两两重新组合成新的物质。根据上述观点,下列说法不正确的是 (B)

- A. BaO_2 的水解产物是 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 H_2O_2
 B. PCl_3 的水解产物是 HClO 和 H_3PO_3
 C. Al_4C_3 的水解产物是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CH_4
 D. CH_3COCl 的水解产物是两种酸

【解析】A. BaO_2 中氧元素是-1价,则水解产物是 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 H_2O_2 ,A正确;B. PCl_3 中P和Cl的化合价分别是+3价和-1价,所以分别结合水电离出的 OH^- 和氢离子,产物是 H_3PO_3 和 HCl ,B错误;C. Al_4C_3 中碳元素是-4价,则水解产物是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CH_4 ,C正确;D. CH_3COCl 的水解产物是两种酸,分别是乙酸和盐酸,D正确。

互动课堂



合作探究

探究1 盐溶液的酸碱性及原因

1. 探究盐溶液的酸碱性

用pH计测定下列盐溶液的pH与7的关系,并将其按强酸强碱盐、强酸弱碱盐、强碱弱酸盐分类得到下表。

盐溶液	pH	盐类型	酸碱性
NaCl	$\text{pH}=7$	强酸强碱盐	中性
KNO_3	$\text{pH}=7$		
Na_2CO_3	$\text{pH}>7$	强碱弱酸盐	碱性
CH_3COONa	$\text{pH}>7$		
NH_4Cl	$\text{pH}<7$	强酸弱碱盐	酸性
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{pH}<7$		

2. 盐溶液呈酸碱性的原因

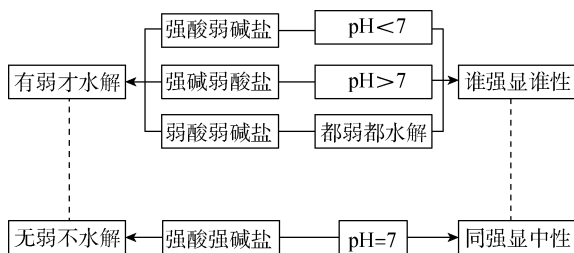
(1) 强酸弱碱盐(以 NH_4Cl 为例)

溶液中存在的离子	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$ $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
离子间能否相互作用生成弱电解质	能
$c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小	$c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 溶液呈酸性
理论解释	NH_4^+ 和 OH^- 结合生成弱电解质 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 使水的电离平衡向电离方向移动, 使溶液中的 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
总反应离子方程式	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$

(2) 强碱弱酸盐(以 CH_3COONa 为例)

溶液中存在的离子	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ $\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$
离子间能否相互作用生成弱电解质	能
$c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小	$c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 溶液呈碱性
理论解释	CH_3COO^- 和 H^+ 结合生成弱电解质 CH_3COOH , 使水的电离平衡向电离方向移动, 使溶液中的 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$
总反应离子方程式	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

3. 规律



注意:①组成盐的酸越弱, 水解程度越大。例如: 水解程度 $\text{NaHCO}_3 > \text{CH}_3\text{COONa}$, 因为酸性 $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{CH}_3\text{COOH}$ 。

②同浓度的正盐比其酸式盐水解程度大。例如: 水解程度 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3 > 0.1 \text{ mol/L NaHCO}_3$ 。

③弱酸酸式盐的酸碱性, 取决于电离与水解程度的相对大小。 HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 HS^- 以水解为主 \rightarrow 显碱性; HSO_3^- 、 H_2PO_4^- 以电离为主 \rightarrow 显酸性。

【例 1】下列盐的水溶液呈碱性的是 ()

A. KNO_3 B. NaHCO_3

C. NH_4Cl D. NaHSO_4

【答案】B

【解析】A. KNO_3 完全电离产生钾离子和硝酸根离子, 二者均不水解, 故溶液呈中性, A 不符合题意; B. NaHCO_3 溶液中, HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, 故溶液呈碱性, B 符合题意; C. NH_4Cl 发生水解反应 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, 使溶液呈酸性, C 不符合题意; D. NaHSO_4 是强电解质, 完全电离, $\text{NaHSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, 电离产生 H^+ , 使溶液呈酸性, D 不符合题意。

【点睛】盐类水解的规律: 有弱才水解, 无弱不水解; 越弱越水解, 都弱都水解; 谁强显谁性, 同强显中性。

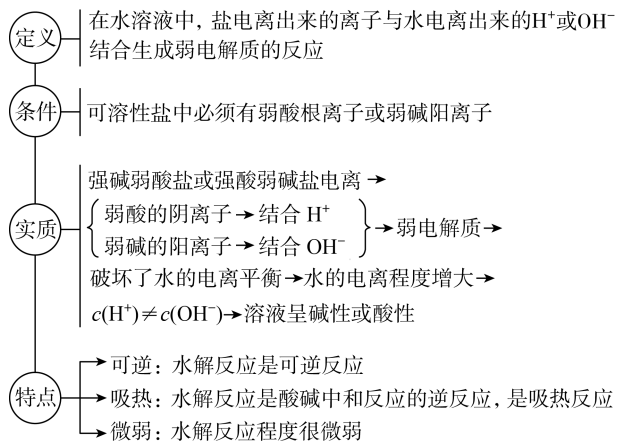
【变式训练 1】浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列几种溶液: ① Na_2CO_3 溶液、② NaOH 溶液、③ NH_4Cl 溶液、④ NaNO_3 溶液, pH 的大小顺序为 ()

A. ② > ① > ④ > ③ B. ① > ② > ③ > ④

C. ① > ② > ④ > ③ D. ② > ① > ③ > ④

【解析】浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列几种溶液: ① Na_2CO_3 溶液显碱性, 水解过程微弱; ② NaOH 溶液显碱性, 完全电离, 碱性比碳酸钠的碱性强; ③ NH_4Cl 溶液显酸性; ④ NaNO_3 溶液显中性。因此, pH 的大小顺序为 ② > ① > ④ > ③, A 符合题意。

探究 2 盐类的水解



【例 2】下列关于盐类水解的说法不正确的是 ()

A. 盐类的水解反应通常是吸热反应

B. 盐类的水解可看作是酸碱中和反应的逆反应

C. 溶液呈中性的盐一定是强酸强碱盐

D. 纯碱溶液呈碱性, 加热后其碱性增强

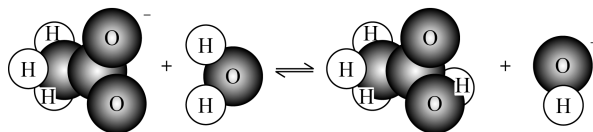
【答案】C

【解析】A. 盐类的水解是酸碱中和反应的逆反应, 中和反应是放热反应, 盐类的水解通常是吸热反应, A 正确; B. 盐类的水解与酸碱中和反应的条件相同, 反应物与生成物恰好相反, 盐类的水解可看作是酸碱中和反应的逆反应, B 正确; C. 溶液呈中性的盐可能是强酸强碱盐, 也可能是弱酸弱碱盐, 如醋酸铵等,

C 错误;D. 纯碱溶液即碳酸钠溶液,因碳酸根离子水解使溶液呈碱性: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$,加热后水解平衡向右移动,氢氧根离子浓度增大,溶液的碱性增强,D 正确。

点睛 盐类水解的特点:(1)极其微弱,为可逆反应,存在水解平衡;(2)水解反应是中和反应的逆反应,是吸热反应。

【变式训练 2】下图表示的反应为 (B)



A. 中和反应

B. 水解反应

C. 电离

D. 取代反应

【解析】该图示表示的反应为 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, CH_3COO^- 发生水解反应,消耗水电离产生的 H^+ 而产生醋酸,最终达到平衡时,溶液中 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,溶液显碱性,合理选项是 B。

探究 3 盐类水解离子方程式的书写要求

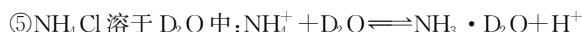
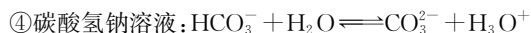
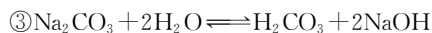
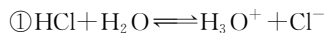
1. 一般来说,盐类水解的程度不大,应该用可逆号“ \rightleftharpoons ”表示。盐类水解一般不会产生沉淀和气体,所以不用符号“ \downarrow ”和“ \uparrow ”表示水解产物。

2. 多元弱酸盐的水解是分步进行的,水解离子方程式要分步表示。

3. 多元弱碱阳离子的水解简化成一步完成。

4. 水解分别显酸性和碱性的离子由于相互促进,水解程度较大,书写方程式时要用“ \rightleftharpoons ”“ \uparrow ”“ \downarrow ”等符号。

【例 3】下列反应不属于水解反应或水解方程式不正确的是 ()



A. ①②③④

B. ①②③

C. ②③⑤

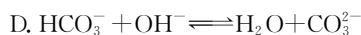
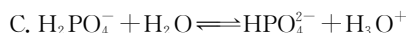
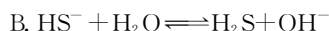
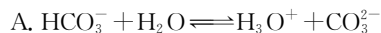
D. 全部

【答案】D

【解析】① $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ 属于 HCl 的电离方程式,①符合题意;② $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ 属于 AlCl_3 的水解方程式,但水解是微弱的,应用“ \rightleftharpoons ”表示,而不是“ $=$ ”,故水解方程式不正确,②符合题意;③多元弱酸根离子的水解分步进行,因此 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH}$ 水解方程式不正确,③符合题意;④碳酸氢钠溶液: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ 属于 HCO_3^- 的电离方程式,④符合题意;⑤ NH_4Cl 溶于 D_2O 中: $\text{NH}_4^+ + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{D}_2\text{O} + \text{H}^+$ 水解方程式不正确, NH_4^+ 水解生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 D^+ ,正确的水解方程式为 $\text{NH}_4^+ + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{HDO} + \text{D}^+$,⑤符合题意。

点睛 书写盐类水解方程式的一般原则:(1)一般写“ \rightleftharpoons ”;(2)一般不写“ \uparrow ”“ \downarrow ”;(3) H_2CO_3 、 H_2SO_3 等不拆开;(4)多元弱酸阴离子分步水解,分步书写,以第一步为主,多元弱碱阳离子水解方程式一步写完;(5)遵守质量守恒、电荷守恒、客观事实。

【变式训练 3】下列各式表示水解反应的是 (B)



【解析】A. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 是碳酸氢根离子的电离方程式,不是水解离子方程式,A 错误;B. $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ 是硫氢根离子的水解离子方程式,B 正确;C. $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ 是磷酸二氢根离子的电离方程式,C 错误;D. $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ 是碳酸氢根离子和氢氧根离子发生的复分解反应,D 错误。

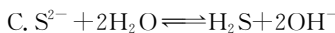
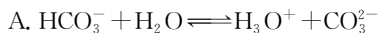
随堂小练

1. 下列盐能水解且使溶液呈碱性的是 (C)



【解析】A. 碳酸钙难溶于水,几乎不水解,A 错误;B. 铵根离子结合水电离出来的氢氧根离子,使溶液中的氢离子浓度偏高,溶液显酸性,B 错误;C. 醋酸根离子与水电离出来的氢离子结合,使溶液中的氢氧根离子浓度偏高,溶液显碱性,C 正确;D. 硫酸钠是强酸强碱盐,溶于水发生电离,不水解,D 错误。

2. 下列各离子方程式中,属于水解反应且正确的是 (B)



【解析】A. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 是碳酸氢根离子的电离方程式,不属于水解反应,A 错误;B. $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 为铵根离子的水解方程式,B 正确;C. S^{2-} 的水解分步进行,以第一步为主, S^{2-} 第一步水解可表示为 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$,C 错误;D. $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ 是水的电离方程式,D 错误。

3. 下列说法错误的是 (C)

A. 在 Na_2S 溶液中滴入酚酞溶液,呈红色

B. 硫酸铵溶液显酸性

C. 一切钾盐、钠盐、硝酸盐都不发生水解

D. 醋酸盐溶于水能发生水解

【解析】A. Na_2S 属于强碱弱酸盐,在水溶液中水解显碱性,所以在 Na_2S 溶液中滴入酚酞溶液,呈红色,A 正确;B. 硫酸铵属于强酸弱碱盐,在水溶液中水解显酸性,B 正确;C. 钾盐、钠盐、硝酸盐如果含有弱酸根离子或弱碱阳离子也会水解,如 Na_2CO_3 在水溶液中水解显碱性,C 错误;D. 醋酸盐属于弱酸盐,溶于水,醋酸根离子能水解,溶液显碱性,D 正确。

4. 根据下表信息,判断 0.10 mol/L 的下列各溶液 pH 最大的是 (D)

酸	电离常数(常温下)
CH_3COOH	$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$
H_2CO_3	$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}, K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$
H_2S	$K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}, K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$

- A. CH_3COONa B. Na_2CO_3
C. NaHCO_3 D. Na_2S

【解析】根据题中表格中的酸的电离常数可知,酸性的强弱顺序为 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{HCO}_3^- > \text{HS}^-$,根据越弱越水解的规律可知,水解能力强弱顺序为 $\text{S}^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HS}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$,故 0.10 mol/L 的各溶液 pH 最大的是 Na_2S ,答案为 D。

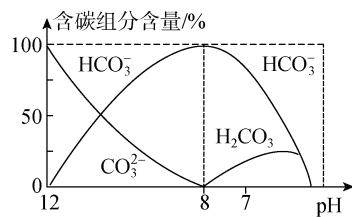
5. 在含有弱电解质的溶液中,往往有多个化学平衡共存。

(1)一定温度下,向 $1 \text{ L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中加入 $0.1 \text{ mol CH}_3\text{COONa}$ 固体,则溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$

不变(填“增大”“不变”或“减小”)。

(2)土壤的 pH 一般为 $4 \sim 9$ 。土壤中 Na_2CO_3 含量较高时, pH 可高达 10.5 ,试用离子方程式解释土壤呈碱性的原因:
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 。

(3)常温下,向 $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液 40 mL ,溶液中含碳元素的各种粒子(CO_2 因逸出未画出)的物质的量分数(纵轴)随溶液 pH 变化的部分情况如图所示。



回答下列问题:

①在同一溶液中, H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 不能(填“能”或“不能”)大量共存。

②当 $\text{pH} = 7$ 时,溶液中含碳元素的主要粒子为 HCO_3^- 、 H_2CO_3 ,溶液中各种离子的物质的量浓度的大小关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。

【解析】(1) $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, K_a 仅受温度影响,温度不变, K_a 不变。

(2)土壤呈碱性,是 CO_3^{2-} 水解所致, CO_3^{2-} 的水解以第一步为主,水解方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 。

(3)①通过观察图像可知, H_2CO_3 和 CO_3^{2-} 不能大量共存,会发生反应生成 HCO_3^- 。②通过观察图像可知,当 $\text{pH} = 7$ 时,溶液中含碳元素的主要粒子为 HCO_3^- 、 H_2CO_3 。溶液为中性,则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,根据电荷守恒可知, $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{HCO}_3^-)$,所以溶液中各种离子的物质的量浓度的大小关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。



温馨提示:请自主完成课后作业(十七)

课后作业·单独成册



第2课时 影响盐类水解的主要因素 盐类水解的应用

自主预习

知新导学

1. 影响盐类水解的主要因素

(1)一般从两个方面考虑:一是反应物的性质;二是反应条件。盐类水解程度的大小,主要由盐的性质决定。

(2)盐类的水解是可逆反应,受温度、浓度等反应条件的影响。盐类的水解是吸热反应,升高温度,促使平衡向水解反应的方向移动,盐的水解程度增大;加水稀释可促使平衡向水解反应的方向移动,盐的水解程度增大。

2. 盐类水解的应用

(1)用 Na_2CO_3 溶液清洗油污时,升温可促进 Na_2CO_3 的水解,使溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ 增大,增强去污效果。

(2)在实验室配制 FeCl_3 溶液时,常将 FeCl_3 晶体溶于较浓的盐酸中,目的是抑制 FeCl_3 的水解。

(3)铝盐、铁盐作净水剂,是利用 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的水解,分别产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,从而吸附并除去水中的悬浮物,起到净水的作用。



小试牛刀

1. 在 $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ 的平衡体系中,要使平衡向水解方向移动,且使溶液的 pH 增大,应采取的措施是

(D)

- A. 加热 B. 通入 HCl
C. 加少量 AlCl_3 D. 加 NaCl 溶液

【解析】A. 水解吸热,加热促进水解,氢离子浓度增大,pH 减小,A 错误;B. 通入 HCl,增大了氢离子浓度,pH 减小,抑制水解,B 错误;C. 加少量 AlCl_3 ,平衡正向移动,增大了氢离子浓度,pH 减小,C 错误;D. 加 NaCl 溶液,钠离子和氯离子不影响水解,但稀释了原溶液,减小氢离子浓度,pH 增大,促进水解,D 正确。

2. 能证明 Na_2SO_3 溶液中存在 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ 水解平衡事实的是

(C)

- A. 滴入酚酞溶液变红,再加入 H_2SO_4 溶液后红色褪去
B. 滴入酚酞溶液变红,再加入氯水后红色褪去
C. 滴入酚酞溶液变红,再加入 BaCl_2 溶液后产生沉淀且红色褪去
D. 滴入酚酞溶液变红,再加入 NaHSO_4 溶液后红色褪去

【解析】A. 滴入酚酞溶液变红,说明亚硫酸钠溶液中氢氧根离子浓度大于氢离子浓度,溶液呈碱性,酚酞溶液在 pH 大于 8 时呈红色,加入硫酸溶液后,溶液褪色,溶液可能呈酸

性,也可能呈碱性,若为酸性,不能说明平衡移动,A 错误。B. 滴入酚酞溶液变红,说明溶液中氢氧根离子浓度大于氢离子浓度,氯水具有强氧化性,具有漂白性,再加入氯水后溶液褪色,不能说明存在水解平衡,B 错误。C. 滴入酚酞溶液变红,说明溶液中氢氧根离子浓度大于氢离子浓度,再加入氯化钡溶液后,钡离子和亚硫酸根离子反应而和亚硫酸氢根离子不反应,钡离子和亚硫酸根离子反应生成亚硫酸钡沉淀,且溶液红色褪去,所以说明存在水解平衡,C 正确。D. 滴入酚酞溶液变红,说明亚硫酸钠溶液中氢氧根离子浓度大于氢离子浓度,溶液呈碱性,酚酞溶液在 pH 大于 8 时呈红色,加入 NaHSO_4 溶液后,溶液褪色,溶液可能呈酸性,也可能呈碱性,若为酸性,不能说明平衡移动,D 错误。

3. 一定条件下, CH_3COONa 溶液中存在水解平衡: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ 。下列说法正确的是 (B)

- A. 加入少量 NaOH 固体, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小
B. 升高温度,溶液的 pH 增大
C. 稀释溶液,溶液的 pH 增大
D. 通入少量 HCl 气体,水解平衡常数减小

【解析】A. 加入的 NaOH 会抑制 CH_3COO^- 的水解,水解平衡逆向移动,使 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大,A 错误;B. 升高温度能促进盐类的水解,水解平衡正向移动,溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大,溶液的 pH 增大,B 正确;C. 稀释醋酸钠溶液,促进醋酸根离子水解,但醋酸根离子水解的增大程度小于溶液体积的增大程度,所以溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小,溶液的 pH 也减小,C 错误;D. 通入的 HCl 在溶液中电离出氢离子,使得 $c(\text{OH}^-)$ 减小,水解平衡正向移动,能促进 CH_3COO^- 的水解,但温度不变,水解平衡常数不变,D 错误。

互动课堂



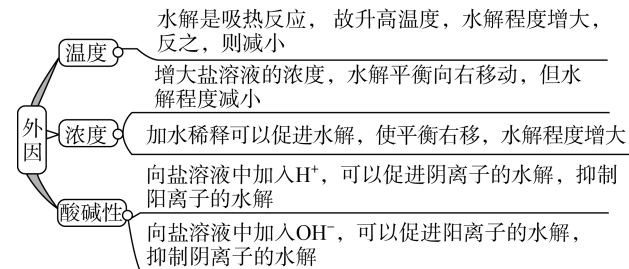
合作探究

探究 1 影响盐类水解平衡的因素

1. 内因

形成盐的酸或碱越弱,其盐就越易水解。如水解程度: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$ 。

2. 外因





3. 反应条件对 FeCl_3 水解平衡的影响

FeCl_3 水解的离子方程式为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, 温度、浓度对 FeCl_3 水解平衡的影响如下:

影响因素	实验操作	实验现象	解释或结论
反应物的浓度	加入 FeCl_3 固体, 再测溶液的 pH	溶液颜色变深, 溶液的 pH 变小	加入 FeCl_3 固体, $c(\text{Fe}^{3+})$ 增大, 水解平衡向正反应方向移动
生成物的浓度	加浓盐酸后, 测溶液的 pH	溶液颜色变浅, 溶液的 pH 变小	加入盐酸, $c(\text{H}^+)$ 增大, 水解平衡向逆反应方向移动, 但 $c(\text{H}^+)$ 仍比原平衡中的 $c(\text{H}^+)$ 大
	加入少量浓 NaOH 溶液	产生红褐色沉淀	加入氢氧化钠后, OH^- 消耗 H^+ , $c(\text{H}^+)$ 减小, 水解平衡向正反应方向移动
温度	加热滴有紫色石蕊溶液的 FeCl_3 溶液	溶液红色加深	盐的水解是吸热反应, 升高温度, 促进盐的水解

【例 1】 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中存在着水解平衡: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$. 下列说法正确的是 ()

- A. 加水稀释后恢复至常温, 水解平衡正向移动, 水解平衡常数增大
 B. 通入 NH_3 , 平衡正向移动
 C. 滴加少量 AgNO_3 溶液, 平衡逆向移动
 D. 升高温度, $\frac{c(\text{HS}^-)}{c(\text{S}^{2-})}$ 减小

【答案】C

【解析】A. 平衡常数仅与温度有关, 温度不变, 则稀释后平衡常数是不变的, A 错误; B. 通入氨生成氨水, 溶液中氢氧根离子浓度增大, 使平衡逆向移动, B 错误; C. 银离子与硫离子反应生成 Ag_2S 沉淀, $c(\text{S}^{2-})$ 减小, 平衡逆向移动, C 正确; D. 水解反应是吸热反应, 升温促进水解, 平衡正向移动, $c(\text{S}^{2-})$ 减小, $c(\text{HS}^-)$ 增大, 所以 $\frac{c(\text{HS}^-)}{c(\text{S}^{2-})}$ 增大, D 错误.

【点睛】 水解平衡移动的分析

(1) 水解平衡正向移动, 离子的水解程度不一定增大. 若升高温度使水解平衡正向移动, 离子的水解程度增大; 若增大离子的浓度使水解平衡正向移动, 离子的水解程度反而减小.

(2) 水解平衡移动, 水解平衡常数不一定改变. 水解平衡常数只与温度有关.

【变式训练 1】 向三份 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液中分别加入少量 NH_4NO_3 、 Na_2SO_3 、 FeCl_3 固体 (忽略溶液体积变化), 则 CH_3COO^- 的浓度变化依次为 ()

- A. 减小、增大、减小 B. 增大、减小、减小
 C. 减小、增大、增大 D. 增大、减小、增大

【解析】 CH_3COONa 溶液中存在着水解平衡: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, 则加入少量 NH_4NO_3 、 Na_2SO_3 、 FeCl_3 固体 (忽略溶液体积变化), 其中铵根离子水解显酸性, 促进醋酸根离子水解, 亚硫酸根离子水解显碱性, 抑制醋酸根离子水解, 铁离子水解显酸性, 促进醋酸根离子水解, 所以 CH_3COO^- 的浓度变化依次为减小、增大、减小. 答案选 A.

探究 2 盐类水解的应用

应用	举例
(1) 加热促进水解, 方便生活	热的纯碱溶液去污能力强 (纯碱水解显碱性, 油脂在碱性条件下水解, 并不是纯碱和油脂直接反应)
(2) 分析盐溶液的酸碱性, 比较对应酸碱性强弱	等物质的量浓度的 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 溶液均显碱性, 且碱性: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$
(3) 判断离子能否大量共存	Al^{3+} 和 HCO_3^- 因发生双水解反应, 不能大量共存
(4) 配制或贮存盐溶液方法	配制 FeCl_3 溶液, 要向 FeCl_3 溶液中加入适量盐酸 (不能将其直接溶于水中)
(5) 胶体制备与作净水剂原理	制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体; 铝盐、铁盐净水
(6) 化肥的使用禁忌	铵态氮肥不宜与草木灰混合施用
(7) 泡沫灭火器的反应原理	$\text{Al}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$, 水解相互促进的结果
(8) 无水盐制备的条件控制	由 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制 MgCl_2 , 在干燥的 HCl 气流中加热
(9) 判断盐溶液蒸干的产物	将 AlCl_3 [或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3] 溶液蒸干灼烧得到的是 Al_2O_3 (或 Fe_2O_3) 而不是 AlCl_3 [或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3]
(10) 某些盐的分离除杂措施	为除去 MgCl_2 酸性溶液中的 Fe^{3+} , 可在加热搅拌的条件下加入 MgO 、 MgCO_3 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 过滤后再加入适量的盐酸
(11) 盐溶液除锈原理	NH_4Cl 溶液除去金属表面的氧化物 (NH_4^+ 水解显酸性)

【例 2】 下列有关问题, 与盐类的水解无关的是 ()

- A. NH_4Cl 与 ZnCl_2 溶液可作焊接金属中的除锈剂
 B. 实验室盛放氢氧化钠溶液的试剂瓶不能用磨口玻璃塞
 C. 用 NaHCO_3 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 两种溶液可作泡沫灭火剂
 D. 加热蒸干 AlCl_3 溶液得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体

【答案】B

【解析】A. 铁锈的成分是氧化铁, 可以和酸发生反应, NH_4Cl 与 ZnCl_2 溶液中的弱离子水解导致溶液显酸性, 可作焊接金属中的除锈剂, 与盐类水解有关, A 不符合题意; B. 玻

璃中含有二氧化硅,二氧化硅和氢氧化钠溶液反应生成硅酸钠和水,硅酸钠的水溶液黏结性强,使玻璃塞打不开,所以与盐类水解无关,B符合题意;C. NaHCO_3 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 两种溶液中的碳酸氢根离子和铝离子水解生成二氧化碳气体和氢氧化铝,可作泡沫灭火剂,与盐类水解有关,C不符合题意;D. 铝离子水解生成氢氧化铝和盐酸,加热蒸发,氯化氢挥发促进水解进行彻底,生成氢氧化铝沉淀,灼烧,最后得到的固体是 Al_2O_3 ,和水解有关,D不符合题意。

点睛 判断盐溶液蒸干后的产物时的注意事项

(1) 盐溶液水解生成难挥发性酸时,蒸干后一般得到原物质,如 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 蒸干得到 $\text{CuSO}_4(\text{s})$; $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 蒸干得到 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 。

(2) 盐溶液水解生成易挥发性酸时,蒸干、灼烧后一般得到对应的氧化物,如 $\text{AlCl}_3(\text{aq})$ 蒸干得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$,灼烧得到 Al_2O_3 。

(3) 考虑盐受热时是否分解,如 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 NaHCO_3 、 KMnO_4 、 NH_4Cl 固体受热易分解,因此其盐溶液蒸干、灼烧后的变化分别为 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{CaO})$; $\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4$ 和 MnO_2 ; $\text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$ 。

(4) 还原性盐溶液在蒸干时会被 O_2 氧化,如 $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ 蒸干得 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 。

(5) 弱酸的铵盐溶液蒸干后无固体,如 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \longrightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ 。

【变式训练 2】下列有关问题,与盐的水解有关的是 (D)

- ① NH_4Cl 与 ZnCl_2 溶液可作焊接金属中的除锈剂
- ② 用 NaHCO_3 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 两种溶液可作泡沫灭火剂
- ③ 实验室配制 AlCl_3 溶液,先把它溶解在盐酸中,而后加水稀释

④ 实验室盛放 Na_2CO_3 溶液的试剂瓶不能用磨口玻璃塞

⑤ Na_2S 溶液和 AlCl_3 溶液反应得不到 Al_2S_3

- A. ①②③
- B. ②③④
- C. ①④⑤
- D. ①②③④⑤

【解析】① NH_4Cl 与 ZnCl_2 溶液水解显酸性,可作焊接金属中的除锈剂,与水解有关,①正确;② NaHCO_3 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 两种溶液水解相互促进生成二氧化碳,可作泡沫灭火剂,与水解有关,②正确;③ AlCl_3 水解生成氢氧化铝,易导致溶液浑浊,配制 AlCl_3 溶液时,应先把它溶在较浓的盐酸中,然后加水稀释,可防止溶液浑浊,③正确;④ Na_2CO_3 溶液中的碳酸根离子水解: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$,溶液显碱性,磨口玻璃塞成分中的二氧化硅和碱反应生成硅酸钠和水,硅酸钠的水溶液会导致瓶塞和瓶口黏在一起,与盐类的水解有关,④正确;⑤硫离子和铝离子发生双水解反应生成氢氧化铝沉淀和硫化氢气体,反应的离子方程式

为 $2\text{Al}^{3+} + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{S} \uparrow + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$,无法制取硫化铝(Al_2S_3)固体,和水解有关,⑤正确;答案选 D。

探究 3 水解常数

1. 概念

在一定温度下,能水解的盐(强碱弱酸盐、强酸弱碱盐或弱酸弱碱盐)在水溶液达到水解平衡时,生成的弱酸(或弱碱)浓度和氢氧根离子(或氢离子)浓度次幂之积与溶液中未水解的弱酸根阴离子(或弱碱阳离子)浓度之比是一个常数,该常数叫做水解常数。

2. 水解常数(K_h)与电离常数的定量关系(以 CH_3COONa 为例)

CH_3COONa 溶液中存在如下水解平衡:



$$\begin{aligned} K_h &= \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \\ &= \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)} \\ &= \frac{K_w}{K_a} \quad (K_a \text{ 为 } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ 的电离常数}) \end{aligned}$$

因而 K_a (或 K_b)与 K_w 的定量关系为 $K_a \cdot K_h = K_w$ (或 $K_b \cdot K_h = K_w$)。

3. 水解常数是描述能水解的盐水解平衡的主要参数。水解常数只受温度的影响;因水解反应是吸热反应,故水解常数随温度的升高而增大。

【例 3】已知常温下 CN^- 的水解常数 $K_h = 1.61 \times 10^{-5}$ 。常温下,关于含等物质的量的 HCN 与 NaCN 的混合溶液,下列说法不正确的是 ()

- A. 溶液显酸性
- B. 溶液显碱性
- C. 溶液中 $c(\text{CN}^-) < c(\text{HCN})$
- D. 溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CN}^-)$

【答案】A

【解析】根据公式 $K_h = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})}$,由此可求出 $K_a(\text{HCN}) \approx 6.2 \times 10^{-10}$,故 CN^- 的水解能力强于 HCN 的电离能力,由于 NaCN 与 HCN 的物质的量相等,故水解产生的 $c(\text{OH}^-)$ 大于电离生成的 $c(\text{H}^+)$,混合溶液显碱性,且 $c(\text{CN}^-) < c(\text{HCN})$, $c(\text{Na}^+) > c(\text{CN}^-)$ 。

点睛 对水解常数的理解可结合化学平衡常数进行,利用水解常数时,通常结合水的离子积,可快速判断酸或碱电离平衡常数的大小,进而作出准确判断。

【变式训练 3】已知:常温下, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, H_2CO_3 的电离常数 $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$ 。关于浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种溶液:①氨水、②氯化铵溶液、③ Na_2CO_3 ,下列说法不正确的是 (C)

A. $c(\text{NH}_4^+)$: ②>①

B. 水的电离程度: ③>②>①

C. 溶液的 pH: ①>②>③

D. 将①与③等体积混合, 所得溶液呈碱性

【解析】A. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为弱碱, 部分电离, NH_4Cl 为盐, 完全电离, 因此相同浓度时, $c(\text{NH}_4^+)$: ②>①, A 正确。B. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为弱碱, 抑制水的电离, NH_4Cl 为强酸弱碱盐, 促进水的电离, Na_2CO_3 为强碱弱酸盐, 促进水的电离, NH_4Cl 中 NH_4^+ 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{1}{1.8} \times 10^{-9} \approx 5.6 \times 10^{-10}$, Na_2CO_3 中 CO_3^{2-} 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} = \frac{1}{4.7} \times 10^{-3} \approx 2.1 \times 10^{-4}$, CO_3^{2-} 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度, 因此 CO_3^{2-} 对水的电离促进更多, 水的电离程度: ③>②>①, B 正确。C. 氯化铵为强酸弱碱盐, 溶液呈酸性, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为弱碱, 溶液呈碱性, Na_2CO_3 溶液为强碱弱酸盐, 溶液呈碱性, 因为 CO_3^{2-} 的水解常数大于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数, 因此相同浓度时, Na_2CO_3 溶液的碱性强于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的, 即溶液的 pH: ③>①>②, C 错误。D. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 溶液不发生反应, 两种溶液混合后, 溶液呈碱性, D 正确。

随堂小练

1. 下列说法不正确的是

(C)

A. 明矾能水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体, 可用作净水剂

B. 制备 FeCl_3 、 KHCO_3 均不能采用将溶液直接蒸干的方法

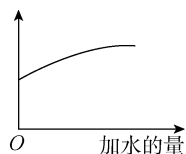
C. 水解反应 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 达到平衡后, 升高温度平衡逆向移动

D. 盐类水解反应的逆反应是中和反应

【解析】A. 明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于水电离产生 Al^{3+} , Al^{3+} 水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体吸附水中的悬浮杂质, 达到净水目的, A 正确。B. 由于升温促进 Fe^{3+} 水解, 故蒸干 FeCl_3 溶液得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 即 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{蒸干}} \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$; 由于 KHCO_3 受热易分解, 所以蒸干 KHCO_3 溶液得到 K_2CO_3 , 即 $2\text{KHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, B 正确。C. 水解属于吸热反应, 故升温平衡正向移动, C 错误。D. 盐类水解是酸碱中和反应的逆反应, D 正确。

2. 常温下, 稀释 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液, 如图中的纵坐标可以表示

(C)



A. CO_3^{2-} 的水解常数

B. 溶液的 pH

C. 溶液中 HCO_3^- 的数目

D. 溶液中的 $c(\text{CO}_3^{2-})$

【解析】稀释过程中水解平衡 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 向右移动, 所以 HCO_3^- 的数目增多, CO_3^{2-} 的数目减少, 溶液的体积增大, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{HCO}_3^-)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 减小。A. 水解常数只与温度有关, 加水稀释, 温度不变, 水解常数不变, A 不符合题意; B. 溶液呈碱性, 加水稀释, 溶液的体积增大, 溶液中的氢氧根离子浓度减小, 所以稀释过程中溶液 pH 应逐渐减小, B 不符合题意; C. 加水稀释, 水解平衡正向移动, 溶液中 HCO_3^- 的数目增多, C 符合题意; D. 稀释过程中水解平衡 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 正向移动, 所以 HCO_3^- 的数目增多, CO_3^{2-} 的数目减少, 溶液体积增大, 所以 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 减小, D 不符合题意。

3. 山梨酸钾 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOK}$, 简写为 RCOOK) 是常用的食品防腐剂, 其水溶液显碱性。下列叙述正确的是

(D)

A. 山梨酸和山梨酸钾都是强电解质

B. 稀释山梨酸钾溶液时, 溶液中 $n(\text{OH}^-)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 都减小

C. 山梨酸钾溶液中 $c(\text{RCOO}^-) > c(\text{K}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

D. 若山梨酸的电离常数为 K_a , 则 RCOOK 稀溶液中 $c(\text{K}^+) =$

$$c(\text{RCOO}^-) \cdot \left[1 + \frac{K_w}{c(\text{OH}^-) \cdot K_a} \right]$$

【解析】A. 由题意可知山梨酸钾水解显碱性, 说明山梨酸是弱酸, 属于弱电解质, A 错误; B. 溶液稀释时山梨酸根离子的水解平衡正向移动, $n(\text{OH}^-)$ 增大, 但是因为溶液体积增大的程度更大, 所以 $c(\text{OH}^-)$ 减小, B 错误; C. 由题意可知山梨酸钾水解显碱性, 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, C 错误; D. 已知 $K_a = \frac{c(\text{RCOO}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{RCOOH})}$, $K_w = c(\text{OH}^-) \times c(\text{H}^+)$, $c(\text{K}^+) = c(\text{RCOO}^-) + c(\text{RCOOH})$, 联立后可得 $c(\text{K}^+) = c(\text{RCOO}^-) + c(\text{RCOOH}) = c(\text{RCOO}^-) \cdot \left[1 + \frac{c(\text{RCOOH})}{c(\text{RCOO}^-)} \right] = c(\text{RCOO}^-) \cdot \left[1 + \frac{c(\text{RCOOH}) \times c(\text{OH}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{RCOO}^-) \times c(\text{OH}^-) \times c(\text{H}^+)} \right] = c(\text{RCOO}^-) \cdot \left[1 + \frac{K_w}{c(\text{OH}^-) \cdot K_a} \right]$, D 正确。

4. 完成下列与水解有关的问题:

(1) 现有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纯碱溶液, 试用 pH 试纸测定溶液的 pH, 其正确的操作是 把 pH 试纸放在表面皿(或玻璃片)上, 用蘸有 Na_2CO_3 溶液的玻璃棒点在试纸的中部, 待试纸变色后与标准比色卡对照, 确定溶液的 pH; 纯碱溶液呈碱性的原因是 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ (用离子方程式表示)。

(2) 在纯碱溶液中滴入酚酞溶液, 溶液变红色, 若在该溶液中再滴入过量的 BaCl_2 溶液, 所观察到的现象是 产生白色沉淀, 且红色褪去; 其原因是 在纯碱溶液中存在 CO_3^{2-} 的水

解平衡： $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ，加入 BaCl_2 溶液后， Ba^{2+} 与 CO_3^{2-} 反应生成 BaCO_3 白色沉淀， CO_3^{2-} 的浓度减小，使 CO_3^{2-} 的水解平衡逆向移动， $c(\text{OH}^-)$ 减小，酚酞溶液褪色。

(3) 向纯碱溶液中加入少量氯化铁溶液，观察到的现象是生成红褐色沉淀，且放出无色气体；其原因是 Fe^{3+} 与 OH^- 结合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，促进 CO_3^{2-} 的水解，同时会有 CO_2 气体生成。

【解析】(1) 纯碱溶液中存在 CO_3^{2-} 的水解平衡： $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ，产生氢氧根离子，导致溶液显碱性；用 pH 试纸测定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 纯碱溶液的 pH 的正确操作：把 pH 试纸放在表面皿(或玻璃片)上，用蘸有 Na_2CO_3 溶液的玻璃棒点在试纸的中部，待试纸变色后与标准比色卡对照确定溶液的 pH。

(2) 根据(1)中分析，纯碱溶液中存在 CO_3^{2-} 的水解平衡： $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ，溶液显碱性，加入酚酞溶液，溶液变红，再滴入过量的 BaCl_2 溶液，发生反应 $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3 \downarrow$ (白色)，由于 CO_3^{2-} 的浓度减小，水解平衡逆向移动，溶液中 OH^- 浓度减小，酚酞溶液褪色，则观察到的实验现象为产生白色沉淀，且红色褪去。

(3) 纯碱溶液中存在 CO_3^{2-} 的水解平衡， CO_3^{2-} 水解使溶液显碱性，加入少量氯化铁溶液， Fe^{3+} 与 OH^- 结合生成红褐色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，促进 CO_3^{2-} 水解，同时会有 CO_2 气体生成，观察到的现象是生成红褐色沉淀，且放出无色气体。



温馨提示：请自主完成课后作业(十八)



课后作业·单独成册



第四节 沉淀溶解平衡

第1课时 难溶电解质的沉淀溶解平衡

自主预习

知新导学

1. 物质与溶解度

室温下,根据固体物质的溶解度(S)的大小,将物质分为易溶物、可溶物、微溶物和 难溶物。

2. 难溶电解质的沉淀溶解平衡

(1) 定义

在一定温度下,当 沉淀和溶解 的速率相等时,形成溶质的饱和溶液,各离子的浓度 保持不变,达到平衡状态,这种平衡称为沉淀溶解平衡。例如: $\text{AgCl(s)} \xrightleftharpoons[\text{沉淀}]{\text{溶解}} \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 。

(2) 特点

沉淀、溶解之间这种 动态 平衡也决定了 Ag^+ 与 Cl^- 的反应 不能完全 进行到底。一般情况下,当溶液中剩余离子的浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,化学上通常认为生成沉淀的反应进行 完全 了。

3. 溶度积常数

(1) 概念

难溶电解质的沉淀溶解 平衡常数 称为 溶度积常数,简称溶度积,符号为 K_{sp} 。 K_{sp} 反映了难溶电解质在水中的 溶解能力。

(2) 表达式

例如: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$ $K_{\text{sp}} = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$ 。

(3) 影响因素

溶度积 K_{sp} 与 难溶电解质 的性质和 温度 有关。

(4) 应用

定量判断给定条件下有无沉淀生成。

Q (离子积):对于 $\text{A}_m\text{B}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$,任意时刻的 $Q = c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$ 。

① $Q > K_{\text{sp}}$,溶液过饱和,有 沉淀 析出,直至溶液 饱和,达到新的平衡。

② $Q = K_{\text{sp}}$,溶液饱和,沉淀与溶解处于 平衡状态。

③ $Q < K_{\text{sp}}$,溶液未饱和,无 沉淀 析出,若加入过量难溶电解质,难溶电解质 溶解 直至溶液 饱和。

小试牛刀

- 下列对沉淀溶解平衡的描述正确的是 (B)
 - 反应开始时,溶液中各离子浓度相等
 - 沉淀溶解达到平衡时,沉淀的速率和溶解的速率相等

C. 沉淀溶解达到平衡时,溶液中溶质的离子浓度相等,且保持不变

D. 沉淀溶解达到平衡时,如果再加入难溶性的该沉淀物,将促进溶解

【解析】A项,反应开始时,各离子的浓度没有必然的关系;C项,沉淀溶解达到平衡时,溶液中溶质的离子浓度保持不变,但不一定相等;D项,沉淀溶解达到平衡时,如果再加入难溶性的该沉淀物,由于固体的浓度为常数,且溶液已达饱和,故平衡不发生移动。

2. 对饱和 BaSO_4 溶液(有 BaSO_4 固体存在)进行下列操作后, $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$ 发生变化的是 (B)

- 加少量水稀释
- 加热
- 加入少量 BaCl_2
- 加入少量 Na_2SO_4

【解析】 K_{sp} 与温度和难溶电解质的性质有关,温度不变, K_{sp} 不变,故选 B。

3. 在一定温度下, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固体在水溶液中存在如下平衡: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$,要使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固体减少而 $c(\text{Fe}^{3+})$ 不变,可采取的措施是 (A)

- 加少量水
- 加入少量盐酸
- 加入少量 FeCl_3
- 升高温度

【解析】A. 加少量水, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固体部分溶解,仍得到相同温度下的饱和溶液, $c(\text{Fe}^{3+})$ 不变, A 符合题意; B. 加入少量盐酸, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固体部分溶解,所得溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})$ 增大, B 不符合题意; C. 加入少量 FeCl_3 , 所得溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})$ 增大, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固体增多, C 不符合题意; D. 升高温度, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解度增大, 固体部分溶解, 所得溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})$ 增大, D 不符合题意。

互动课堂

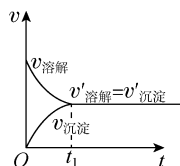
合作探究

探究1 沉淀溶解平衡

1. 沉淀溶解平衡的建立

溶质溶解的过程是一个可逆过程:

固体溶质 $\xrightleftharpoons[\text{沉淀}]{\text{溶解}}$ 溶液中的溶质

$$\begin{cases} v_{\text{溶解}} > v_{\text{沉淀}}, \text{固体溶解} \\ v_{\text{溶解}} = v_{\text{沉淀}}, \text{溶解平衡} \\ v_{\text{溶解}} < v_{\text{沉淀}}, \text{析出晶体} \end{cases}$$


2. 特征(同化学平衡)

- ①——可逆过程
- ②——动态平衡, 溶解速率和沉淀速率都不等于0
- ③——(平衡状态时) 溶解速率和沉淀速率相等
- ④——达到平衡时, 溶液中离子的浓度保持恒定
- ⑤——当改变外界条件时, 溶解平衡将发生移动, 达到新的平衡

3. 影响沉淀溶解平衡的因素

(1) 内因

难溶电解质本身的性质, 这是决定因素。

(2) 外因

①浓度: 加水稀释, 平衡向沉淀溶解的方向移动。

②温度: 绝大多数难溶盐的溶解是吸热过程, 升高温度, 平衡向沉淀溶解的方向移动。

③同离子效应: 向平衡体系中加入难溶物溶解产生的离子, 平衡向生成沉淀的方向移动。

④其他: 向平衡体系中加入可与体系中某些离子反应生成更难溶物质或更难电离物质或气体的离子时, 平衡向沉淀溶解的方向移动。

【例1】常温下, 将足量的 AgCl 固体分别放入下列液体中, AgCl 的溶解度最小的是 ()

- A. 20 mL 蒸馏水
- B. 30 mL $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液
- C. 40 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液
- D. 50 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液

【答案】C

【解析】根据溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 或 $c(\text{Cl}^-)$ 的大小比较 AgCl 的溶解度, 溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 或 $c(\text{Cl}^-)$ 越大, AgCl 的溶解度越小。A. 20 mL 蒸馏水, $c(\text{Ag}^+)$ 或 $c(\text{Cl}^-)$ 为 0; B. 30 mL $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, $c(\text{Cl}^-) = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C. 40 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液中, $c(\text{Ag}^+) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; D. 50 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液中, $c(\text{Cl}^-) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。则 AgCl 的溶解度最小的是 C, 答案选 C。

【点睛】难溶电解质的沉淀溶解平衡与其电离平衡的区别

难溶电解质的沉淀溶解平衡表示已溶溶质的离子与未溶溶质之间的平衡, 是可逆过程, 表达式需要注明状态, 如 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$ 。电离平衡是溶解的弱电解质分子与离子之间的转化达到的平衡状态。难溶强电解质的电离, 没有电离平衡, 如 $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$; 难溶弱电解质的电离, 存在电离平衡, 如 $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$ 。

【变式训练1】欲使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液变澄清, 可以选择加入的试剂是 ()

- A. CaCl_2 浓溶液
- B. NaOH 浓溶液
- C. NH_4Cl 浓溶液
- D. MgCl_2 浓溶液

【解析】 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液中存在平衡: $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$, 若要使悬浊液变澄清, 需要使沉淀溶解平衡正向移动。A. 加 CaCl_2 浓溶液, Ca^{2+} 的浓度增大, 沉淀溶解平衡逆向移动, 沉淀增多, A 错误; B. 加 NaOH 浓溶液, OH^- 的浓度增大, 沉淀溶解平衡逆向移动, 沉淀增多, B 错误; C. 加入 NH_4Cl 浓溶液, 铵根离子结合溶液中的氢氧根离子, 氢氧根离子浓度减小, 沉淀溶解平衡正向移动, 悬浊液变澄清, C 正确; D. 加入 MgCl_2 浓溶液, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会转化为氢氧化镁沉淀, 溶液不能变澄清, D 错误。

探究2 溶度积和离子积

以 $\text{A}_m\text{B}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$ 为例进行分析

	溶度积	离子积
概念	沉淀溶解的平衡常数	溶液中有关离子浓度幂的乘积
符号	K_{sp}	Q_c
表达式	$K_{\text{sp}}(\text{A}_m\text{B}_n) = c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$, 式中的浓度都是平衡浓度	$Q_c(\text{A}_m\text{B}_n) = c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$, 式中的浓度都是任意时刻的浓度
应用	判断在一定条件下沉淀能否生成或溶解: ① $Q_c > K_{\text{sp}}$: 溶液过饱和, 有沉淀析出 ② $Q_c = K_{\text{sp}}$: 溶液饱和, 处于平衡状态 ③ $Q_c < K_{\text{sp}}$: 溶液未饱和, 无沉淀析出	

注意:①对于同类型(阴、阳离子个数相同)的难溶电解质, 在相同温度下, K_{sp} 越大, S (溶解度)越大。如(25℃): $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$, 说明 $S(\text{AgCl}) > S(\text{AgBr})$ 。

②难溶电解质阴、阳离子个数比不相同, 要通过浓度积公式换算后再比较物质的溶解度大小。如(25℃): $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$, 但是 Ag_2CrO_4 更易溶。

③大多数电解质的溶解度随温度的升高而增大, 但也有例外, 如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 温度越高, 其溶解度越小。

【例2】已知25℃时, AgCl 的溶度积 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$, 则下列说法不正确的是 ()

- A. 温度一定时, 当溶液中 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}$ 时, 此溶液中必有 AgCl 沉淀析出
- B. AgNO_3 溶液与 NaCl 溶液混合后的溶液中, 可能有 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$
- C. 向饱和 AgCl 水溶液中加入盐酸, K_{sp} 不变
- D. 将固体 AgCl 加入较浓的 KI 溶液中, 部分 AgCl 可以转化为 AgI

【答案】A

【解析】A. 当溶液中 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}$ 时, 溶液为饱和溶液, 不一定有 AgCl 沉淀析出, A 错误; B. AgNO_3 溶液与 NaCl 溶液混合后的溶液中, 可能存在 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$, 混合溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 和 $c(\text{Cl}^-)$ 的大小取决于硝酸银和氯化钠的相

对多少,B正确;C.向饱和AgCl水溶液中加入盐酸,氯离子浓度增大,沉淀溶解平衡逆向移动生成沉淀,但温度一定,溶度积常数不变,所以 K_{sp} 不变,C正确;D.将固体AgCl加入较浓的KI溶液中,AgCl溶解度大于AgI,部分AgCl转化为AgI,D正确。

点睛 (1) K_{sp} 只与难电解质的性质、温度有关,而与沉淀的量和溶液中的离子浓度无关。

(2) K_{sp} 反映了难电解质在水中的溶解能力。在相同温度时,对于同类型物质, K_{sp} 数值越大,难电解质在水中的溶解能力越强。如由 K_{sp} 数值可知,溶解能力:AgCl>AgBr>AgI;Cu(OH)₂<Mg(OH)₂。

【变式训练2】(双选)下列有关溶度积常数(K_{sp})的说法正确的是 (AD)

A.常温下,向BaCO₃饱和溶液中加入Na₂CO₃固体,BaCO₃的 K_{sp} 不变

B.溶度积常数(K_{sp})只受温度影响,温度升高 K_{sp} 一定减小

C.溶度积常数(K_{sp})只受温度影响,温度升高 K_{sp} 一定增大

D.常温下,向Mg(OH)₂饱和溶液中加入NaOH固体,Mg(OH)₂的 K_{sp} 不变

【解析】温度不变,溶度积常数不变,故A、D正确;大多数难电解质的 K_{sp} 随温度升高而增大,但也有少数难电解质相反,如Ca(OH)₂,故B、C错误。

随堂小练

1.下列有关AgCl的沉淀溶解平衡的说法正确的是 (C)

A. AgCl的沉淀和溶解达到平衡后不再进行

B. AgCl难溶于水,溶液中没有Ag⁺和Cl⁻

C. 升高温度,AgCl的溶解度增大

D. 向AgCl的沉淀溶解平衡体系中加入NaCl固体,AgCl的溶解度不变

【解析】难溶物达到沉淀溶解平衡时沉淀和溶解都不停止,但溶解速率和沉淀速率相等,A错误;没有绝对不溶的物质,B错误;一般温度越高,物质的溶解度越大,C正确;向AgCl的沉淀溶解平衡体系中加入NaCl固体,使平衡左移,AgCl的溶解度减小,D错误。

2.(双选)下列说法正确的是 (AC)

A. 其他条件不变,离子浓度改变时, K_{sp} 不变

B. 溶度积常数是不受任何条件影响的常数,简称溶度积

C. 可用离子积Q判断沉淀溶解平衡移动的方向

D. 所有物质的溶度积都随温度的升高而增大

【解析】溶度积只受温度的影响,不受离子浓度的影响。Ca(OH)₂的溶度积随温度的升高而减小。

3.已知25℃时,AgCl的溶度积 $K_{sp}=1.8\times 10^{-10}$,则下列说法正确的是 (D)

A. 向饱和AgCl水溶液中加入盐酸, K_{sp} 变大

B. AgNO₃溶液与NaCl溶液混合后的溶液中,一定有 $c(\text{Ag}^+)=c(\text{Cl}^-)$

C. 温度一定时,当溶液中 $c(\text{Ag}^+)\cdot c(\text{Cl}^-)=K_{sp}$ 时,此溶液中必有AgCl沉淀析出

D. 在AgCl的悬浊液中加入Na₂S溶液,AgCl转化为Ag₂S,因为AgCl的溶解积大于Ag₂S的

【解析】A. K_{sp} 只与温度有关,温度不变, K_{sp} 不变,A错误;B. AgNO₃溶液与NaCl溶液混合后的溶液中, $c(\text{Ag}^+)$ 和 $c(\text{Cl}^-)$ 大小不能确定,这取决于AgNO₃与NaCl的相对多少,B错误;C. 温度一定时,当溶液中 $c(\text{Ag}^+)\cdot c(\text{Cl}^-)=K_{sp}$ 时,此溶液中AgCl达到沉淀溶解平衡,但不一定有AgCl沉淀析出,C错误。

4.已知: $K_{sp}(\text{RCl})=1.8\times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{RI})=8.5\times 10^{-17}$, $K_{sp}(\text{R}_2\text{CrO}_4)=2.0\times 10^{-12}$,则下列难溶盐的饱和溶液中, R^+ 浓度的大小顺序正确的是 (B)

A. $\text{RCl}>\text{RI}>\text{R}_2\text{CrO}_4$

B. $\text{R}_2\text{CrO}_4>\text{RCl}>\text{RI}$

C. $\text{RCl}>\text{R}_2\text{CrO}_4>\text{RI}$

D. $\text{R}_2\text{CrO}_4>\text{RI}>\text{RCl}$

【解析】RCl溶液中 $c(\text{R}^+)=\sqrt{K_{sp}(\text{RCl})}\text{ mol/L}=\sqrt{1.8\times 10^{-10}}\text{ mol/L}$,RI溶液中 $c(\text{R}^+)=\sqrt{K_{sp}(\text{RI})}\text{ mol/L}=\sqrt{8.5\times 10^{-17}}\text{ mol/L}$,设 R_2CrO_4 饱和溶液中 R^+ 的浓度为 x ,则 CrO_4^{2-} 的浓度为 $0.5x$,由溶度积常数的表达式可知: $K_{sp}(\text{R}_2\text{CrO}_4)=x^2\times 0.5x=0.5x^3=2.0\times 10^{-12}$, $x^3=4.0\times 10^{-12}$,即 $x=\sqrt[3]{4.0\times 10^{-12}}=\sqrt[3]{4}\times 10^{-4}\text{ mol/L}$,所以 R^+ 浓度从大到小的顺序是 $\text{R}_2\text{CrO}_4>\text{RCl}>\text{RI}$,答案选B。

5.常温下,向FeCl₃溶液中加入NaHCO₃溶液,可观察到的现象是有红褐色沉淀生成,有气泡冒出,发生反应的离子方程式为 $\text{Fe}^{3+}+3\text{HCO}_3^-=\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow+3\text{CO}_2\uparrow$,Fe(OH)₃的溶度积表达式为 $K_{sp}=c(\text{Fe}^{3+})\cdot c^3(\text{OH}^-)$,产生Fe(OH)₃沉淀的条件是 Q_c 大于(填“大于”“等于”或“小于”) K_{sp} 。

【解析】FeCl₃是强酸弱碱盐,NaHCO₃是强碱弱酸盐,FeCl₃和NaHCO₃相互促进水解生成氢氧化铁沉淀、二氧化碳气体和氯化钠,所以现象为有红褐色沉淀生成,有气泡冒出,反应的离子方程式为 $\text{Fe}^{3+}+3\text{HCO}_3^-=\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow+3\text{CO}_2\uparrow$,Fe(OH)₃的溶度积表达式为 $K_{sp}=c(\text{Fe}^{3+})\cdot c^3(\text{OH}^-)$,产生Fe(OH)₃沉淀的条件是 Q_c 大于 K_{sp} 。

温馨提示:请自主完成课后作业(十九)

课后作业·单独成册

第2课时 沉淀溶解平衡的应用

自主预习

知新导学

1. 沉淀的生成

(1) 沉淀生成的应用

在无机物的制备和提纯、废水处理等领域,常利用生成沉淀来达到 分离或除去某些离子 的目的。

(2) 沉淀的方法

① 调节 pH 法

如工业原料氯化铵中含杂质氯化铁,使含杂质的氯化铵溶液溶于水,再加入 氨水 调节 pH,可使 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去。

② 加沉淀剂法

如在工业废水处理过程中,以 Na_2S 作沉淀剂,使废水中的某些金属离子如 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等,生成极难溶的 CuS 、 HgS 等沉淀而除去。

2. 沉淀的溶解

(1) 沉淀溶解的原理

根据平衡移动原理,对于在水中难溶的电解质,如果能设法不断地移去平衡体系中的 相应离子,使平衡向 沉淀溶解 的方向移动,就可以使沉淀溶解。

(2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难溶于水,能溶于盐酸。离子方程式为 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

3. 沉淀的转化

(1) 沉淀转化的实质

沉淀转化的实质就是 沉淀溶解平衡的移动。一般来说, 溶解度小 的沉淀转化成 溶解度更小 的沉淀容易实现。两种沉淀的溶解度差别 越大,转化越容易。

(2) 沉淀转化的应用

① 锅炉除水垢

水垢 $\text{CaSO}_4(\text{s}) \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3} \text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{盐酸}} \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ 。

② 对一些自然现象的解释

在自然界也发生着溶解度小的矿物转化为溶解度更小的矿物的现象。

原生铜的硫化物 $\xrightarrow{\text{氧化、淋滤}} \text{CuSO}_4$ 溶液
 渗透、遇闪锌矿(ZnS)和方铅矿(PbS) \rightarrow 铜蓝(CuS)。

小试牛刀

1. 下列叙述中不正确的是

(D)

- A. CaCO_3 能够溶解在 CO_2 的水溶液中
 B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可溶于盐酸
 C. AgCl 难溶于水
 D. 向 MgSO_4 溶液中滴加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 只得到一种沉淀

【解析】A. CaCO_3 存在溶解平衡: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, CO_2 水溶液中存在平衡: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, CO_3^{2-} 和 H^+ 结合生成 HCO_3^- , 促使两个平衡都正向移动, CaCO_3 逐渐溶解转化为 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, A 正确; B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 存在溶解平衡: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$, 加入盐酸, H^+ 消耗 OH^- , 促使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解, B 正确; C. AgCl 存在溶解平衡: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 溶解度小, 难溶于水, C 正确; D. MgSO_4 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应的离子方程式为 $\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{BaSO}_4 \downarrow$, 得到两种沉淀, D 错误。

2. 已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgA}) = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgB}) = 7.7 \times 10^{-13}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{C}) = 9.0 \times 10^{-12}$ 。某溶液中含有 A^- 、 B^- 和 C^{2-} 的浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 向该溶液中逐滴加入 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液时, 三种阴离子产生沉淀的先后顺序为 (C)

- A. A^- 、 B^- 、 C^{2-} B. C^{2-} 、 B^- 、 A^-
 C. B^- 、 A^- 、 C^{2-} D. B^- 、 C^{2-} 、 A^-

【解析】根据题干提供的 $K_{\text{sp}}(\text{AgA}) = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgB}) = 7.7 \times 10^{-13}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{C}) = 9.0 \times 10^{-12}$, 分别计算出当 A^- 、 B^- 和 C^{2-} 的浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时析出沉淀的 Ag^+ 最小浓度, 则 $c_1(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgA})}{c(\text{A}^-)} = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{0.010} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.56 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_2(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgB})}{c(\text{B}^-)} = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{0.010} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_3(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{C})}{c(\text{C}^{2-})}} = \sqrt{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{0.010}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故先后顺序为 B^- 、 A^- 、 C^{2-} , 答案为 C。

3. 下列说法中正确的是

(D)

- A. 钡中毒患者可尽快使用苏打溶液洗胃, 随即导泻使 Ba^{2+} 转化为 BaCO_3 而排出
 B. 工业上可以用 NaHS 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 等可溶性硫化物作沉淀剂除去废水中的 Hg^{2+} , 但不能使用 FeS 作沉淀剂
 C. 水中的 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 受热易分解生成难溶性的 MgCO_3 、 CaCO_3 , 故水垢的主要成分是 MgCO_3 、 CaCO_3

D. 珊瑚虫从周围海水中获取 Ca^{2+} 和 HCO_3^- , 经反应形成石灰石(CaCO_3)外壳, 从而逐渐形成珊瑚

【解析】A. 胃酸主要成分为 HCl , 能与 BaCO_3 重新生成可溶性 Ba^{2+} , 钡中毒并未解除, A 错误; B. 可溶性硫化物虽能形成 HgS 除汞, 但会引来新的阳离子杂质, 用难溶性 FeS 更好, B 错误; C. 除酸式盐分解反应外, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度比 MgCO_3 的更小, 长期加热 MgCO_3 会转化为更难溶于水的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 即长期加热形成水垢, 主要成分为 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, C 错误; D. 珊瑚虫从周围海水中获取 Ca^{2+} 和 HCO_3^- , Ca^{2+} 和 HCO_3^- 经分解反应形成石灰石(CaCO_3)外壳, 从而逐渐形成珊瑚, D 正确。

互动课堂

合作探究

探究 1 沉淀的溶解、转化实验探究

1. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀溶解

操作	
现象	①浑浊; ②澄清
理论分析	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$ $2\text{HCl} = 2\text{Cl}^{-} + 2\text{H}^{+}$ $2\text{H}^{+} + 2\text{OH}^{-} = 2\text{H}_2\text{O}$ <p>$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解平衡不断向右移动, 使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全溶解</p>

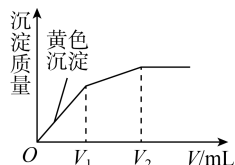
2. Ag^{+} 的沉淀物的转化

实验步骤	
实验现象	有白色沉淀生成 白色沉淀变为黄色 黄色沉淀变为黑色
离子方程式	$\text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-} = \text{AgCl} \downarrow$ $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgI}(\text{s}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ $2\text{AgI}(\text{s}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq})$
实验结论	AgCl 沉淀转化为 AgI 沉淀, AgI 沉淀又转化为 Ag_2S 沉淀, 说明溶解度由小到大的顺序为 $\text{Ag}_2\text{S} < \text{AgI} < \text{AgCl}$

3. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的转化

实验步骤	
实验现象	产生白色沉淀 产生红褐色沉淀
化学方程式	$\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$ $3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{FeCl}_3 = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{MgCl}_2$
实验结论	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解度小

【例 1】向 10 mL 含等浓度的 I^{-} 和 Cl^{-} 的溶液中逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液, 沉淀的质量与加入 AgNO_3 溶液体积的关系如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. 该实验可以证明 AgI 比 AgCl 更难溶
- B. $V_1 = V_2 - V_1$
- C. 向最终的沉淀中加入 Na_2S 溶液, 沉淀变成黑色
- D. 加入 $V_2 \text{ mL}$ AgNO_3 溶液后, 溶液中不含 I^{-}

【答案】D

【解析】A. 向 10 mL 含等浓度的 I^{-} 和 Cl^{-} 的溶液中逐滴加入 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液, 先生成了黄色沉淀, 说明碘化银比氯化银更难溶, A 正确; B. 根据题中信息可知, 碘离子和氯离子的物质的量相等, 根据反应 $\text{I}^{-} + \text{Ag}^{+} = \text{AgI} \downarrow$ 、 $\text{Cl}^{-} + \text{Ag}^{+} = \text{AgCl} \downarrow$ 可知, 二者消耗的硝酸银溶液的体积相等, 即 $V_1 = V_2 - V_1$, B 正确; C. 由于 Ag_2S 比 AgCl 、 AgI 更难溶, 所以向最终的沉淀中加入 Na_2S 溶液, AgCl 、 AgI 沉淀会转化成黑色的 Ag_2S 沉淀, C 正确; D. 难溶物在溶液中存在溶解平衡, 加入 $V_2 \text{ mL}$ AgNO_3 溶液后, 溶液中还含有 I^{-} , 不过 I^{-} 浓度很小, D 不正确。

【点睛】解答本题要注意掌握难溶电解质的转化本质及应用方法, 明确相同条件下, 溶解度越小, 离子优先生成沉淀。由图像可知, 先生成碘化银沉淀, 后生成氯化银沉淀, 根据反应: $\text{I}^{-} + \text{Ag}^{+} = \text{AgI} \downarrow$ 、 $\text{Cl}^{-} + \text{Ag}^{+} = \text{AgCl} \downarrow$ 及溶液中 I^{-} 和 Cl^{-} 的物质的量判断二者消耗的硝酸银溶液的体积关系; 氯化银、碘化银的溶解度大于硫化银的, 向氯化银中加入硫化钠, 氯化银沉淀会转化成更难溶的硫化银沉淀。

【变式训练 1】向 10 mL NaCl 溶液中滴加硝酸银溶液 1 滴, 出现白色沉淀, 继续滴加碘化钾溶液 1 滴, 沉淀转化为黄色, 再滴入硫化钠溶液 1 滴, 沉淀又转化为黑色, 已知溶液均为 0.1 mol/L , 分析沉淀的溶解度关系 ()

- A. $\text{AgCl} > \text{AgI} > \text{Ag}_2\text{S}$
- B. $\text{AgCl} > \text{Ag}_2\text{S} > \text{AgI}$
- C. $\text{Ag}_2\text{S} > \text{AgI} > \text{AgCl}$
- D. 无法判断

【解析】沉淀之所以发生转化是由于添加的离子破坏了原有的沉淀溶解平衡,从而导致沉淀溶解平衡的移动。沉淀转化的方向:一般向着溶解度小的物质方向转化,或者说对于沉淀类型相同的物质,一般向着 K_{sp} 减小的方向进行。向 10 mL NaCl 溶液中滴入一滴 $AgNO_3$ 溶液,出现白色沉淀,继续滴加一滴 KI 溶液,沉淀变为黄色,再滴加一滴 Na_2S 溶液,沉淀又变为黑色,根据上述变化过程中的沉淀现象可知,沉淀溶解度大小为 $AgCl > AgI > Ag_2S$,答案选 A。

探究 2 利用溶度积常数理解沉淀溶解平衡的应用

1. 沉淀的生成

(1)原理:当 $Q_c > K_{sp}$ 时,难溶电解质的溶解平衡逆向移动,生成沉淀。

(2)应用:可利用生成沉淀来达到除去溶液中杂质离子的目的。

(3)方法

①调节 pH 法:如除去 NH_4Cl 溶液中的 $FeCl_3$ 杂质,可加入氨水调节 pH 至 7~8,离子方程式为 $Fe^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 \downarrow + 3NH_4^+$ 。

②沉淀剂法:如用 H_2S 沉淀 Cu^{2+} ,离子方程式为 $Cu^{2+} + H_2S \rightleftharpoons CuS \downarrow + 2H^+$ 。

2. 沉淀的溶解

(1)原理:当 $Q_c < K_{sp}$ 时,难溶电解质的溶解平衡正向移动,沉淀溶解。

(2)方法

①酸溶解法: $CaCO_3$ 溶于盐酸,离子方程式为 $CaCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_2 \uparrow + H_2O$ 。

②盐溶解法: $Mg(OH)_2$ 溶于 NH_4Cl 溶液,离子方程式为 $Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O$ 。

③氧化还原溶解法:不溶于盐酸的硫化物 Ag_2S 溶于稀硝酸。

④配位溶解法: $AgCl$ 溶于氨水,离子方程式为 $AgCl + 2NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$ 。

3. 沉淀的转化

(1)实质:沉淀溶解平衡的移动。

(2)举例: $MgCl_2$ 溶液 $\xrightarrow{NaOH} Mg(OH)_2 \xrightarrow{FeCl_3} Fe(OH)_3$, 则 $K_{sp}[Mg(OH)_2] > K_{sp}[Fe(OH)_3]$ 。

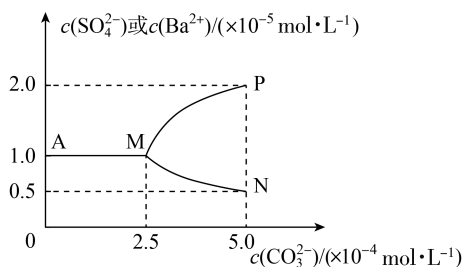
(3)规律:一般来说,溶解度小的沉淀转化成溶解度更小的沉淀容易实现。

(4)应用

①锅炉除水垢:将 $CaSO_4$ 转化为 $CaCO_3$,离子方程式为 $CaSO_4(s) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + SO_4^{2-}(aq)$ 。

②矿物转化: $CuSO_4$ 溶液遇 ZnS 转化为 CuS ,离子方程式为 $ZnS(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons CuS(s) + Zn^{2+}(aq)$ 。

【例 2】常温下,将 11.65 g $BaSO_4$ 粉末置于盛有 250 mL 蒸馏水的烧杯中,然后向烧杯中加入 Na_2CO_3 固体(忽略溶液体积的变化)并充分搅拌,加入 Na_2CO_3 固体的过程中,溶液中几种离子的浓度变化曲线如图所示。下列说法正确的是 ()



A. 相同温度时, $K_{sp}(BaSO_4) > K_{sp}(BaCO_3)$

B. $BaSO_4$ 在水中的溶解度、 K_{sp} 均比在 $BaCl_2$ 溶液中的大

C. 若使 0.05 mol $BaSO_4$ 全部转化为 $BaCO_3$,至少要加入 1.30 mol Na_2CO_3

D. 0.05 mol $BaSO_4$ 恰好全部转化为 $BaCO_3$ 时,溶液中离子浓度大小为 $c(Ba^{2+}) > c(CO_3^{2-}) > c(SO_4^{2-})$

【答案】C

【解析】根据图像可知,当加入的 Na_2CO_3 固体使溶液中 $c(CO_3^{2-}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,开始发生沉淀的转化,此时 $c(Ba^{2+})$ 降低, $c(SO_4^{2-})$ 升高,即 MP 线为 SO_4^{2-} 浓度的变化曲线,而 MN 线是 Ba^{2+} 浓度的变化曲线,根据 A 点或 M 点计算 $K_{sp}(BaSO_4) = c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = 1 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-5} = 10^{-10}$,根据 M 点或 N 点计算 $K_{sp}(BaCO_3) = 2.5 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-5} = 2.5 \times 10^{-9}$ 。A. 由上述分析可知 $K_{sp}(BaSO_4) = c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = 1 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-5} = 10^{-10}$, $K_{sp}(BaCO_3) = 2.5 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-5} = 2.5 \times 10^{-9}$,即 $K_{sp}(BaSO_4) < K_{sp}(BaCO_3)$,A 错误。B. K_{sp} 只与温度有关,与其他条件无关,B 错误。C. 由反应 $BaSO_4(s) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons BaCO_3(s) + SO_4^{2-}(aq)$ 可知,0.05 mol $BaSO_4$ 全部转化为 $BaCO_3$ 时消耗 $n(Na_2CO_3) = 0.05 \text{ mol}$,则此时溶液中 $c(SO_4^{2-}) = \frac{0.05 \text{ mol}}{0.25 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol/L}$,由于 $K_{sp}(BaSO_4) = c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = 1 \times 10^{-10}$,则此时溶液中 $c(Ba^{2+}) = \frac{1 \times 10^{-10}}{0.2} \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$,溶液中的 $c(CO_3^{2-}) = \frac{2.5 \times 10^{-9}}{5 \times 10^{-10}} \text{ mol/L} = 5 \text{ mol/L}$,所以溶液中起抑制作用的 $n(CO_3^{2-}) = cV = 5 \text{ mol/L} \times 0.25 \text{ L} = 1.25 \text{ mol}$,所以加入的碳酸钠的物质的量 $\geq 1.25 \text{ mol} + 0.05 \text{ mol} = 1.3 \text{ mol}$,C 正确。D. 0.05 mol $BaSO_4$ 全部转化为 $BaCO_3$,则此时溶液中 $c(SO_4^{2-}) = \frac{0.05 \text{ mol}}{0.25 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol/L}$,由于 $K_{sp}(BaSO_4) = c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = 1 \times 10^{-10}$,可知此时溶液中 $c(Ba^{2+}) = \frac{1 \times 10^{-10}}{0.2} \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$,溶液中的 $c(CO_3^{2-}) = \frac{2.5 \times 10^{-9}}{5 \times 10^{-10}} \text{ mol/L} = 5 \text{ mol/L}$,即溶液中离子浓度大小为 $c(CO_3^{2-}) > c(SO_4^{2-}) > c(Ba^{2+})$,D 错误。

【点睛】(1)沉淀溶解平衡的移动过程是固体溶解和析出的相互转化过程,属于物理变化,但遵循勒夏特列原理。

(2)沉淀溶解达到平衡时,再加入该难溶物对平衡无影响。

(3)用沉淀法除杂不可能将杂质离子全部通过沉淀除去。一般认为残留在溶液中的离子浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,沉淀已经完全。

(4)沉淀溶解常用的方法:酸溶解法、盐溶解法、生成配合物溶解法、氧化还原溶解法。

【变式训练 2】已知:常温下, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$ 。下列叙述正确的是 (B)

A. 常温下, AgCl 在饱和 NaCl 溶液中的 K_{sp} 比在纯水中的 K_{sp} 小

B. 向 AgCl 的悬浊液中加入 KI 溶液,沉淀由白色转化为黄色

C. 0.1 mol AgCl 和 0.1 mol AgI 混合后加入 1 L 水中,所得溶液中 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{I}^-)$

D. 向 AgCl 的饱和溶液中加入 NaCl 晶体有 AgCl 析出,溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 仍与 $c(\text{Cl}^-)$ 相等

【解析】A. K_{sp} 只与温度有关,与溶液中的离子浓度无关, A 错误; B. $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgI})$, 沉淀转化为溶解度更小的物质容易发生, 向 AgCl 的悬浊液中加入 KI 溶液, 沉淀由白色转化为黄色, B 正确; C. $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgI})$, 氯化银的溶解度大于碘化银的, 则所得溶液的 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{I}^-)$, C 错误; D. 向 AgCl 的饱和溶液中加入 NaCl 晶体, $c(\text{Cl}^-)$ 增大, $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 溶解平衡逆向移动, 生成沉淀, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, $c(\text{Cl}^-)$ 增大, $c(\text{Ag}^+) < c(\text{Cl}^-)$, D 错误。

随堂小练

1. Ag_2S 中混有少量 AgCl , 可以把该混合物加入以下哪种溶液中除去 AgCl (C)

A. 盐酸

B. NaOH 溶液

C. Na_2S 溶液

D. H_2SO_4 溶液

【解析】A. 氯化银沉淀存在溶解平衡: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 加盐酸, 氯离子浓度增大, 平衡向沉淀方向移动, 无法除去, A 错误; B. 加入 NaOH 溶液, 氢氧化钠溶液与银离子形成氢氧化银沉淀, 迅速转化为氧化银, 无法除杂, B 错误; C. 加入硫化钠溶液, 硫化钠电离出硫离子, $2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$, 平衡向生成 Ag_2S 沉淀的方向移动, 能除去 AgCl , C 正确; D. 硫酸银微溶, 加入硫酸, 硫酸与 Ag_2S 、 AgCl 都不反应, 无法除杂, D 错误。

2. 已知: 25°C 时, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$, 则下列难溶盐的饱和溶液中, Ag^+ 浓度的大小顺序正确的是 (D)

A. $\text{AgCl} > \text{AgI} > \text{AgBr}$ B. $\text{AgBr} > \text{AgI} > \text{AgCl}$

C. $\text{AgBr} > \text{AgCl} > \text{AgI}$ D. $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$

【解析】 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$, 三种化合物的类型相同, 有 $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}}$, 故银离子浓度的大小顺序为 $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$, D 正确。

3. 某化学兴趣小组进行下列实验:

①将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液等体积混合得到浊液。

②取少量①中浊液, 滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液, 出现红褐色沉淀。

③过滤①中浊液, 取少量白色沉淀, 滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液, 白色沉淀变为红褐色沉淀。

④另取少量白色沉淀, 滴加饱和 NH_4Cl 溶液, 沉淀溶解。

下列说法中错误的是 (B)

A. 将①中浊液过滤, 所得滤液中有微量的 Mg^{2+} 存在

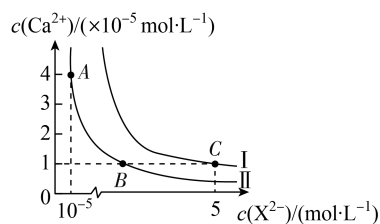
B. 实验②和③均能说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难溶

C. ③中沉淀转化反应式为 $3\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$

D. NH_4Cl 溶液中的 NH_4^+ 水解可能是④中沉淀溶解的原因

【解析】将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液等体积混合得到氢氧化镁悬浊液和氯化钠以及剩余氢氧化钠的混合物, 氢氧化镁存在沉淀溶解平衡: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ 。A. 将①中所得浊液过滤, 由于氢氧化镁存在沉淀溶解平衡, 所得滤液中仍含少量 Mg^{2+} , A 正确; B. 实验②中是因为剩余的氢氧化钠和氯化铁之间反应生成氢氧化铁, 不能说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难溶, B 错误; C. 实验③中氢氧化镁沉淀转化为红褐色的氢氧化铁沉淀, 发生的反应为 $3\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, C 正确; D. 氢氧化镁存在沉淀溶解平衡, 加氯化铵, 铵根离子水解生成的氢离子会和氢氧根离子反应, 所以平衡正向移动, 沉淀溶解, D 正确。

4. CaSO_4 微溶于水, 在 CaCO_3 和 CaSO_4 饱和溶液中, 阳离子和阴离子浓度关系如图所示, 下列说法正确的是 (D)



A. II 表示 CaSO_4 饱和溶液中的离子浓度关系

B. 工业上用石灰石减少 SO_2 排放, 因为 CaSO_4 更难溶

C. 加入 Na_2SO_4 , 可使溶液体系从 B 点到 C 点

D. CaCO_3 饱和溶液转化为 CaSO_4 , $c(\text{SO}_4^{2-})$ 至少要达到 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

【解析】A. CaSO_4 微溶于水, CaCO_3 难溶于水, 所以当 Ca^{2+} 浓度相等时, 阴离子浓度 $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 故 II 应为 CaCO_3 , I 为 CaSO_4 , A 错误; B. 工业上用石灰石减少 SO_2 排放, 是因为 CaCO_3 在高温下分解产生 CaO 和 CO_2 , 其中的 CaO 与 SO_2 、 O_2 在高温下反应产生的 CaSO_4 难分解, B 错误; C. 在 B 点加入 SO_4^{2-} 后, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 反应产生 CaSO_4 ,

$c(\text{Ca}^{2+})$ 降低,故 $c(\text{Ca}^{2+})$ 不可能到C点,C错误;D.根据图像可知,饱和 CaCO_3 溶液中 $c(\text{Ca}^{2+})=2\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,要产生 CaSO_4 沉淀, $c(\text{SO}_4^{2-})\geq \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{Ca}^{2+})}=\frac{5\times 1\times 10^{-5}}{2\times 10^{-5}}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}=2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,D正确。

- 5.工业制胆矾时,将粗制 CuO 粉末(含杂质 FeO 、 Fe_2O_3)慢慢加入适量的稀 H_2SO_4 中完全溶解,除去杂质离子后,再蒸发结晶可得纯净的胆矾晶体。已知: $\text{pH}\geq 9.6$ 时, Fe^{2+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的形式完全沉淀; $\text{pH}\geq 6.4$ 时, Cu^{2+} 以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式完全沉淀; pH 在 $3\sim 4$ 时, Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式完全沉淀。回答下列问题:

(1)为除去溶液中的 Fe^{2+} ,可先加入 D (从下面四个选项中选择),将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^+=2\text{Fe}^{3+}+2\text{H}_2\text{O}$,然后加入适量的 AC (从下面四个选项中选择),调整溶液的 pH 为 $3\sim 4$,使 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

- A. CuO B. Cl_2
C. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ D. H_2O_2

(2)甲同学怀疑调整至溶液 $\text{pH}=4$ 是否能达到除去 Fe^{3+} 而不损失 Cu^{2+} 的目的,乙同学认为可以通过计算确定。他查阅有关资料得到如下数据:常温下 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}}=1\times 10^{-38}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}}=2.2\times 10^{-20}$,通常认为残留在溶液中的离子浓度小于 $1\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时就沉淀完全。设溶液中 CuSO_4 的浓度为 $2.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,则 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 开始沉淀时溶液的 pH 为 4, Fe^{3+} 完全沉淀时溶液的 pH 为 3,通过计算确定上述方案 可行 (填“可行”或“不可行”)。

【解析】(1)由于 $\text{pH}\geq 9.6$ 时, Fe^{2+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的形式完全沉淀; $\text{pH}\geq 6.4$ 时, Cu^{2+} 以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式完全沉淀,故除去溶液中的 Fe^{2+} ,必须先加入氧化剂将 Fe^{2+} 氧化,为了不引入杂质,加入的氧化剂应为 H_2O_2 ,即答案选D。反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^+=2\text{Fe}^{3+}+2\text{H}_2\text{O}$ 。 pH 在 $3\sim 4$ 时, Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式完全沉淀,为了不引入杂质,应加入适量的 CuO 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或 CuCO_3 或 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$,即答案选AC。调整溶液的 pH 至 $3\sim 4$,使 Fe^{3+} 完全转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

(2)常温下, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 开始沉淀时, $c(\text{Cu}^{2+})\cdot c^2(\text{OH}^-)=K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]=2.2\times 10^{-20}$, $c(\text{OH}^-)=\sqrt{\frac{2.2\times 10^{-20}}{2.2}}=1\times 10^{-10}\text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+)=1\times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 开始沉淀时溶液的 $\text{pH}=4$ 。 Fe^{3+} 完全沉淀时, $c(\text{Fe}^{3+})<1\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, $c(\text{Fe}^{3+})\cdot c^3(\text{OH}^-)=K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=1\times 10^{-38}$, $c(\text{OH}^-)=\sqrt[3]{\frac{1\times 10^{-38}}{1\times 10^{-5}}}=1\times 10^{-11}\text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+)=1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$, Fe^{3+} 完全沉淀时,溶液的 $\text{pH}=3$ 。根据计算结果知上述方案可行。



温馨提示:请自主完成课后作业(二十)

课后作业·单独成册

三、知能拓展

重难突破

要点1 判断弱电解质的四个思维角度

1. 角度一:弱电解质的定义,即弱电解质不能完全电离(以HA为例)。

(1)测定一定浓度的HA溶液的pH。

(2)与同浓度的盐酸比较导电性。

(3)与同浓度的盐酸比较和锌反应的快慢。

2. 角度二:弱电解质溶液中存在电离平衡,条件改变,平衡移动。

(1)pH相同的强酸和弱酸,弱酸的物质的量浓度大于强酸的物质的量浓度,酸等量时,与足量的活泼金属反应,产生 H_2 多的是弱酸。

(2)相同pH、相同体积的强酸和弱酸,当加水稀释相同倍数时,pH变化大的为强酸,pH变化小的为弱酸。

(3)稀释浓的弱酸溶液,一般是 $c(H^+)$ 先增大后减小;稀释浓的强酸溶液, $c(H^+)$ 一直减小。

(4)相同pH、相同体积的强酸和弱酸分别与等物质的量 $[n(H^+)_{\text{电离}}=n(OH^-)_{\text{电离}}]$ 的同元强碱发生中和反应后,若溶液呈中性,该酸为强酸;若溶液呈酸性,则该酸为弱酸。

(5)中和相同体积、相同pH的强酸和弱酸,弱酸的耗碱量多于强酸。

3. 角度三:弱电解质形成的盐能水解,如判断 CH_3COOH 为弱酸可用下面两个现象。

(1)配制某浓度的醋酸钠溶液,向其中滴入几滴酚酞溶液。现象:溶液变为浅红色。

(2)用玻璃棒蘸取一定浓度的醋酸钠溶液滴在pH试纸上,测其pH。现象:pH>7。

4. 角度四:利用复分解反应,以强酸制备弱酸。

根据复分解反应发生的条件可知,强酸可以和弱酸的盐反应生成弱酸和强酸的盐,或弱酸和更弱酸的盐反应生成更弱的酸。如盐酸能与石灰石反应生成二氧化碳,由此可判断酸性:盐酸>碳酸。

相关的实验设计如下表所示(以证明HA是弱酸为例):

实验方法	结论
常温下,测 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA溶液的pH	若 $\text{pH}>2$,则HA为弱酸
常温下,测NaA溶液的pH	若 $\text{pH}>7$,则HA为弱酸
相同条件下,测等体积、等浓度的HA溶液和盐酸的导电能力	若HA溶液的导电能力比盐酸的弱,则HA为弱酸
测相同pH的HA溶液与盐酸稀释相同倍数后pH的变化	若稀释后HA溶液的pH变化较小,则HA为弱酸

续表

实验方法	结论
测相同体积、相同pH的HA溶液和盐酸分别与足量锌反应产生 H_2 的快慢及 H_2 的量	若HA溶液与锌反应过程中产生 H_2 较快且最终产生 H_2 的量较多,则HA为弱酸
测相同体积、相同pH的HA溶液和盐酸中和相同浓度NaOH溶液的体积较大,则HA为液所消耗的NaOH溶液的体积	若HA溶液消耗NaOH溶液的体积较大,则HA为弱酸

【例1】下列事实能说明HA一定是弱酸的是 ()

- A. 升温,HA溶液的酸性明显增强
B. HA能与 Na_2CO_3 溶液反应,产生 CO_2 气体
C. 1 mol/L HA的水溶液能使紫色石蕊溶液变红
D. 用HA溶液做导电性实验,灯光很暗

【答案】A

【解析】A. 升温,弱酸的电离程度加强,溶液的酸性明显增强,A正确;B. 能与 Na_2CO_3 溶液反应,产生 CO_2 气体,只能判断HA的酸性比碳酸的强,不能判断HA是弱酸还是强酸,B错误;C. 酸溶液均可使紫色石蕊溶液变红色,C错误;D. 导电性和溶液是否是强酸、弱酸无关,不能证明HA是弱酸,D错误。

【变式训练1】下列事实中一定不能证明 CH_3COOH 是弱电解质的是 ()

- ①常温下某 CH_3COONa 溶液的 $\text{pH}=8$
②用 CH_3COOH 溶液做导电性实验,灯泡很暗
③等pH、等体积的盐酸、 CH_3COOH 溶液和足量锌反应, CH_3COOH 放出的氢气较多
④常温下, $\text{pH}=1$ 的 CH_3COOH 溶液和 $\text{pH}=13$ 的KOH溶液等体积混合,溶液呈酸性
⑤常温下, $\text{pH}=1$ 的 CH_3COOH 溶液稀释100倍, $\text{pH}<3$
⑥ $10\text{ mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH 恰好与 $10\text{ mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液完全反应

A. ②⑤ B. ②⑥ C. ①③⑤ D. ②④⑤⑥

【解析】①常温下某 CH_3COONa 溶液的 $\text{pH}=8$,说明溶液水解呈碱性,应为强碱弱酸盐,可证明 CH_3COOH 是弱电解质,①不符合题意;②用 CH_3COOH 溶液做导电性实验,灯泡很暗,不能证明 CH_3COOH 是弱电解质,只能说明溶液离子浓度较小,②符合题意;③等pH、等体积的盐酸、 CH_3COOH 溶液和足量锌反应, CH_3COOH 放出的氢气较多,说明醋酸还可电离出氢离子,可证明 CH_3COOH 是弱电解质,③不符合题意;④ $\text{pH}=1$ 的 CH_3COOH 溶液和 $\text{pH}=13$ 的KOH溶液等体积混合,溶液呈酸性,说明醋酸没有完全电离,可以证明 CH_3COOH 是弱电解质,④不符合题意;⑤ $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液稀释至100倍, $\text{pH}<3$,说明存在电离平衡,能证明 CH_3COOH 是弱电解质,⑤不符合题意;⑥ CH_3COOH 和NaOH的物质的量相等,恰好完全反应,无法证明醋酸是弱酸,⑥符合题意。

要点2 溶液中粒子(离子、分子)浓度大小比较的“二三四”规则

1. 明确两个“微弱”

(1) 弱电解质的电离是微弱的, 电离产生的离子的浓度小于弱电解质分子的浓度。

(2) 单一的弱酸根阴离子和弱碱阳离子的水解是微弱的, 水解生成的粒子的浓度小于盐电离产生的离子的浓度。

2. 熟知三个守恒

(1) 电荷守恒规律

电解质溶液中, 无论存在多少种离子, 溶液都呈电中性, 即阴离子所带负电荷总数一定等于阳离子所带正电荷总数。

(2) 物料守恒规律(原子守恒)

电解质溶液中, 由于某些离子能够水解, 离子种类增多, 但原子总是守恒的。

(3) 质子守恒规律

质子即 H^+ , 酸碱反应的本质是质子转移, 能失去质子的酸所失去的质子数和能得到质子的碱所得到的质子数相等。

3. 掌握四个步骤

(1) 判断反应产物

判断两种溶液混合时生成了什么物质, 是否有物质过量, 再确定反应后溶液的组成。

(2) 写出反应后溶液中存在的平衡

根据溶液的组成, 写出溶液中存在的所有平衡(水解平衡、电离平衡), 尤其要注意不要漏写在任何水溶液中均存在的水的电离平衡。

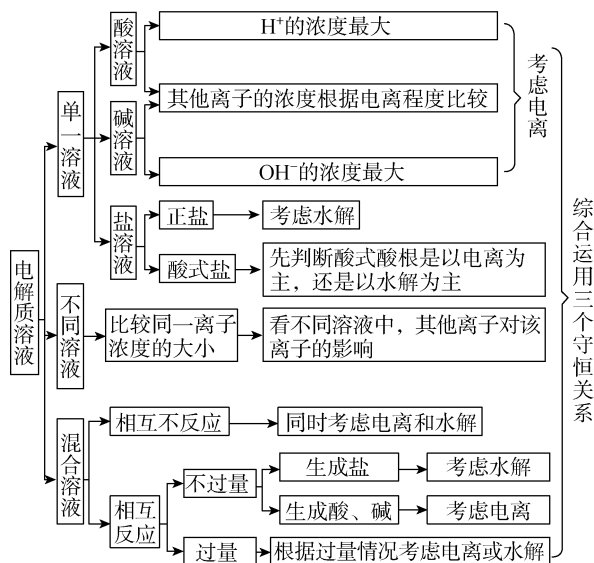
(3) 列出溶液中存在的等式

根据反应后溶液中存在的溶质的守恒原理, 列出两个重要的等式, 即电荷守恒式和物料守恒式, 据此可列出溶液中阴、阳离子间的数学关系式。

(4) 比大小

根据溶液中存在的平衡和题给条件, 结合平衡的有关知识, 分析哪些平衡进行的程度相对大一些, 哪些平衡进行的程度相对小一些, 再据此比较溶液中各粒子浓度的大小。

4. 解答离子浓度大小比较的思维模型



【例2】常温下, 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列溶液中, 粒子的物质的量浓度关系正确的是 ()

A. 氨水中: $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

B. NH_4Cl 溶液中: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$

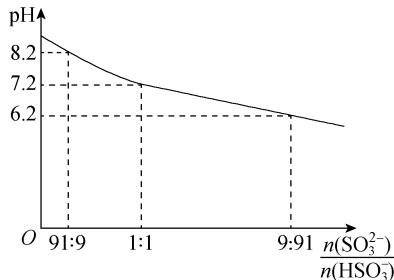
C. Na_2SO_4 溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

D. Na_2SO_3 溶液中: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$

【答案】C

【解析】氨水为弱碱溶液, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 只能部分电离出 OH^- , 结合电荷守恒 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 可得 $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{OH}^-) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 错误; NH_4Cl 溶液中, NH_4^+ 部分水解, Cl^- 浓度不变, 则溶液中 $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{Cl}^-)$, B 错误; Na_2SO_4 溶液显中性, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 结合电荷守恒可得 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-})$, 溶液中离子浓度大小为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, C 正确; 根据 Na_2SO_3 溶液中的物料守恒可得 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + 2c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, D 错误。

【变式训练2】 Na_2SO_3 溶液作为吸收液吸收 SO_2 时, 吸收液 pH 随 $n(\text{SO}_3^{2-}) : n(\text{HSO}_3^-)$ 变化的图像如图。则以下对离子浓度关系的判断正确的是 (D)



A. NaHSO_3 溶液中: $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$

B. Na_2SO_3 溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

C. 当吸收液呈中性时: $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

D. 当吸收液呈中性时: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$

【解析】 NaHSO_3 溶液显酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, A 错误; Na_2SO_3 溶液中, $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{H}^+)$, B 错误; $\frac{n(\text{SO}_3^{2-})}{n(\text{HSO}_3^-)} = 1:1$ 时, 溶液略显碱性, 若使溶液显中性, 则 $c(\text{SO}_3^{2-}) < c(\text{HSO}_3^-)$, C 错误; 根据电荷守恒, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-)$, 由于 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$, D 正确。

要点3 溶液中三大平衡的分析与比较

	电离平衡	水解平衡	沉淀溶解平衡
举例	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq})$
平衡表达式	$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$	$K_h = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)}$	$K_{sp} = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-)$
影响平衡常数 的因素	内因:弱电解质的相对强弱 外因:温度越高,电离程度越大,平衡常数越大	盐的水解程度随温度的升高而增大, K_h 随温度的升高而增大	内因:难溶电解质在水中的溶解能力 外因: K_{sp} 与温度有关
浓度对平衡的影响	电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡同化学平衡一样都为动态平衡,平衡的移动符合平衡移动原理(勒夏特列原理),浓度对平衡常数无影响。 ①加水均能促进三大平衡正向移动;②加入与电解质溶液相同的粒子,都能使平衡移动;③三大平衡都不受压强的影响		

【例3】电解质水溶液中存在电离平衡、水解平衡、溶解平衡,请回答下列问题。

(1)已知部分弱酸的电离常数如下表:

弱酸	HCOOH	HCN	H_2CO_3
电离常数 (25℃)	$K_a = 1.8 \times 10^{-4}$	$K_a = 6.2 \times 10^{-10}$	$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$

①HCOONa、NaCN、NaHCO₃、Na₂CO₃这4种溶液中阴离子结合质子能力最强的是_____。

②体积相同、 $c(\text{H}^+)$ 相同的HCOOH、HCN、H₂SO₄三种溶液,分别与同浓度的NaOH溶液完全中和,消耗NaOH溶液的体积由大到小的排列顺序是_____。

③向NaCN溶液中通入少量CO₂,反应的化学方程式是_____。

(2)①一定浓度的NaCN溶液pH=9,其呈碱性的原因用离子方程式表示是_____;
此时 $\frac{c(\text{HCN})}{c(\text{CN}^-)} \approx$ _____ (结果保留一位小数)。

②常温下,NaCN与过氧化氢溶液反应,生成NaHCO₃和能使湿润的红色石蕊试纸变蓝色的气体,大大降低其毒性。该反应的化学方程式是_____。

(3)已知常温下,CaCO₃的 $K_{sp} = 3.4 \times 10^{-9}$,现将浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na₂CO₃溶液与CaCl₂溶液等体积混合,则生成CaCO₃沉淀所需CaCl₂溶液的最小浓度为_____ mol·L⁻¹。

【答案】(1)①Na₂CO₃ ②HCN>HCOOH>H₂SO₄
③NaCN+CO₂+H₂O=NaHCO₃+HCN (2)①CN⁻+H₂O⇌HCN+OH⁻ 1.6 ②NaCN+H₂O₂+H₂O=NaHCO₃+NH₃↑ (3) 6.8×10^{-5}

【解析】(1)①根据弱酸的电离常数得出酸的强弱顺序为HCOOH>H₂CO₃>HCN>HCO₃⁻,根据对应酸越弱,结合氢离子能力越强,可得Na₂CO₃溶液中阴离子结合质子能力最强。②体积相同、 $c(\text{H}^+)$ 相同的HCOOH、HCN、H₂SO₄三种溶液,硫酸是强酸,全部电离,硫酸浓度最小,HCOOH比HCN的酸性强,氢离子浓度相同时,HCOOH浓度比HCN浓度小,因此体积相等,HCN的物质的量大于HCOOH,消耗氢氧化钠的体积大于HCOOH,硫酸消耗氢氧化钠的体积最小,因此消耗NaOH溶液的体积由大到小的排列顺序是HCN>HCOOH>H₂SO₄。③向NaCN溶液中通入少量CO₂,反应生成HCN和碳酸氢钠,其化学方程式是NaCN+CO₂+H₂O=NaHCO₃+HCN。

(2)①一定浓度的NaCN溶液pH=9,主要是因为水解显碱性,呈碱性的原因用离子方程式表示是CN⁻+H₂O⇌HCN+OH⁻;

此时 $\frac{c(\text{HCN})}{c(\text{CN}^-)} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-9}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.6$ 。

②常温下,NaCN与过氧化氢溶液反应,生成NaHCO₃和能使湿润的红色石蕊试纸变蓝色的气体(即氨),该反应的化学方程式是NaCN+H₂O₂+H₂O=NaHCO₃+NH₃↑。

(3)已知CaCO₃的 $K_{sp} = 3.4 \times 10^{-9}$,现将浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na₂CO₃溶液与CaCl₂溶液等体积混合后,碳酸钠的浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,假设原CaCl₂溶液的最小浓度为 $2x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,混合后CaCl₂溶液的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液中 $c(\text{CaCl}_2) = \frac{K_{sp}}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{3.4 \times 10^{-9}}{1 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则原溶液中CaCl₂的最小浓度为 $2 \times 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

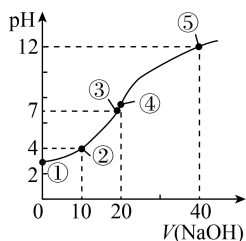
【变式训练3】根据下列实验操作和现象所得到的结论正确的是 (D)

选项	实验操作和现象	结论
A	取室温下少量 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH ₃ COONa溶液,加热至60℃,并测定溶液的pH,pH减小	CH ₃ COONa的水解是放热反应
B	将Fe(NO ₃) ₂ 样品溶于稀硫酸,滴加KSCN溶液,溶液变红	Fe(NO ₃) ₂ 样品溶于酸前已氧化变质
C	室温下,用pH试纸测得NaF溶液的pH约为8,NaNO ₂ 溶液的pH约为9	NO ₂ ⁻ 结合H ⁺ 的能力比F ⁻ 的强
D	将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgSO ₄ 溶液滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液至不再有沉淀产生,再滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO ₄ 溶液,白色沉淀逐渐变为蓝色沉淀	$K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$

【解析】A. CH_3COONa 的水解反应是吸热反应, 升高温度, 水解程度增大, 溶液的 pH 增大, A 错误; B. 酸性条件下, 硝酸根离子具有强氧化性, 能将亚铁离子氧化生成铁离子, 则将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 样品溶于稀硫酸, 滴加 KSCN 溶液, 溶液变红, 不能说明 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 样品溶于酸前已氧化变质, B 错误; C. 没有明确浓度是否相同, 无法判断氟离子和亚硝酸根离子的水解程度, C 错误; D. 由白色沉淀逐渐变为蓝色沉淀可知, 氢氧化镁沉淀转化为氢氧化铜沉淀, 说明氢氧化铜的溶解度小于氢氧化镁, $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, D 正确。

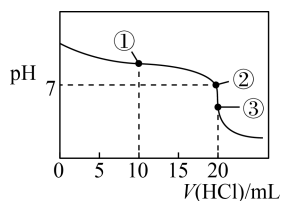
要点 4 “五点法”突破中和滴定图像题

解决酸碱中和滴定曲线类问题的关键是巧抓“5 点”, 即曲线的起点、反应一半点、中性点、恰好完全反应点和过量点, 再判断出各个点中的溶质及溶液的酸碱性。下面以室温时用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 溶液为例(如图), 总结如何抓住滴定曲线的 5 个关键点。



关键点	离子浓度关系
起点(点①)	起点为 HA 的单一溶液, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 溶液 $\text{pH} > 1$, 说明 HA 是弱酸, $c(\text{HA}) > c(\text{H}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-)$
反应一半点(点②)	两者反应生成等物质的量的 NaA 和 HA 混合液, 此时溶液 $\text{pH} < 7$, 说明 HA 的电离程度大于 A^- 的水解程度, $c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
中性点(点③)	此时溶液 $\text{pH} = 7$, 溶液显中性, 酸没有完全被中和, $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) > c(\text{HA}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
恰好完全反应点(点④)	此时二者恰好完全反应生成 NaA, 其为强碱弱酸盐, 溶液显碱性, $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HA}) > c(\text{H}^+)$
过量点(点⑤)	此时, NaOH 溶液过量, 得到 NaA 与 NaOH 等物质的量的混合液, 溶液显碱性, $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+)$

【例 4】常温下, 用 $0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸滴定 20.00 mL 未知浓度的氨水, 滴定曲线如图所示, 滴加 20.00 mL 盐酸时所得溶液中 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_3)$ 。下列说法错误的是 ()



A. 点①溶液中: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_3) = 2c(\text{Cl}^-)$

B. 点②溶液中: $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$

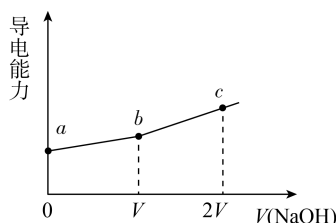
C. 点③溶液中: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-)$

D. 该氨水的浓度为 $0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

【答案】C

【解析】条件“滴加 20.00 mL 盐酸时所得溶液中 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_3)$ ”中的等式, 实际上是溶液中的物料守恒关系式, 进一步可知, $V(\text{HCl}) = 20 \text{ mL}$ 即为滴定终点, 原来氨水的浓度即为 $0.100 0 \text{ mol/L}$, 滴定终点时, 溶液即可认为是 NH_4Cl 的溶液。A. $V(\text{HCl}) = 20 \text{ mL}$ 时, 溶液中有 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_3)$ 成立; 所以 $V(\text{HCl}) = 10 \text{ mL}$ 也就是 20 mL 的一半时, 溶液中就有以下等式成立: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_3) = 2c(\text{Cl}^-)$, A 正确。B. 点②时溶液呈中性, 所以有 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$; 根据电荷守恒式: $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 可知溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$, B 正确。C. 点③即为中和滴定的终点, 此时溶液可视为 NH_4Cl 溶液; 由于 NH_4^+ 的水解程度较小, 所以 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$, C 错误。D. 由条件“滴加 20.00 mL 盐酸时所得溶液中 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_3)$ ”, 可知 $V(\text{HCl}) = 20 \text{ mL}$ 即为滴定终点, 那么原来氨水的浓度即为 $0.100 0 \text{ mol/L}$, D 正确。

【变式训练 4】 25°C 时, 用一定浓度的 NaOH 溶液滴定某醋酸溶液, 混合溶液的导电能力变化曲线如图所示, 其中 b 点为恰好反应点。下列说法不正确的是 (A)



A. b 点溶液的 $\text{pH} = 7$

B. 溶液的导电能力与离子种类和浓度有关

C. a→c 过程中, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 不断增大

D. c 点的混合溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

【解析】A. 由题可知, b 点为恰好反应点, 即滴定终点, 此时溶液可视为醋酸钠的水溶液, 由于醋酸根离子水解, 溶液显碱性, 常温下, $\text{pH} > 7$, A 错误。B. 不同离子所带电荷量不同, 导电能力不同; 同种离子, 浓度不同, 导电能力也不同, B 正确。C. a 到 b 的过程中, 醋酸与加入的 NaOH 发生中和反应, 醋酸的电离平衡正向移动, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 逐渐增大; b 到 c 的过程中, 由于溶液中 NaOH 的量逐渐增加, 导致 CH_3COO^- 的水解平衡逆向移动, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 逐渐增大; 因此, 从 a 到 c 的过程中, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 不断增大, C 正确。D. 由题可知, c 点的溶液可视为等浓度的 NaOH 与 CH_3COONa 的混合溶液, 由于醋酸根离子会发生水解, 所以溶液中有 $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, D 正确。

要点5 沉淀溶解平衡曲线题的解题策略

1. 沉淀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。当曲线的坐标表示离子浓度时, 曲线上方的点表示过饱和溶液, 此时有沉淀析出, 曲线下方的点表示不饱和溶液; 当曲线的坐标表示离子浓度的负对数时, 曲线上方的点表示不饱和溶液, 曲线下方的点表示过饱和溶液。

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_c 与 K_{sp} 的大小, 当 $Q_c > K_{sp}$ 时, 有沉淀析出; 当 $Q_c < K_{sp}$ 时, 无沉淀析出。

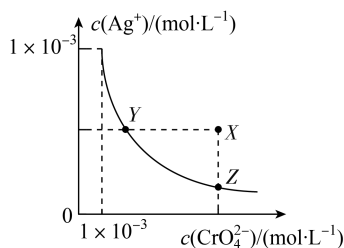
4. 涉及溶度积计算的三种常见设问方式

(1) 已知溶度积, 求溶液中的某种离子的浓度, 如 $K_{sp} = a$ 的饱和 $AgCl$ 溶液中, $c(Ag^+) = \sqrt{a} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。

(2) 已知溶度积、溶液中某离子的浓度, 求溶液中的另一种离子的浓度, 如某温度下 $AgCl$ 的 $K_{sp} = a$, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $NaCl$ 溶液中加入过量的 $AgCl$ 固体, 达到平衡后 $c(Ag^+) = 10a \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。

(3) 计算反应的平衡常数, 如对于反应 $Cu^{2+}(aq) + ZnS(s) \rightleftharpoons CuS(s) + Zn^{2+}(aq)$, $K_{sp}(ZnS) = c(Zn^{2+}) \cdot c(S^{2-})$, $K_{sp}(CuS) = c(Cu^{2+}) \cdot c(S^{2-})$, 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(Zn^{2+})}{c(Cu^{2+})} = \frac{c(Zn^{2+}) \cdot c(S^{2-})}{c(Cu^{2+}) \cdot c(S^{2-})} = \frac{K_{sp}(ZnS)}{K_{sp}(CuS)}$ 。

【例5】铬酸银(Ag_2CrO_4)微溶于水, 作化学试剂时, 常用作分析试剂、有机合成催化剂、电镀、卤化物滴定终点的指示剂等。在 $t^\circ C$ 时, Ag_2CrO_4 (橘红色) 在水溶液中的沉淀溶解平衡曲线如图所示, 又知 $AgCl$ 的 $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$, 下列说法不正确的是 ()



A. $t^\circ C$ 时, Y 点和 Z 点时 Ag_2CrO_4 的 K_{sp} 相等

B. 饱和 Ag_2CrO_4 溶液中加入 K_2CrO_4 不能使溶液由 Y 点变为 X 点

C. $t^\circ C$ 时, Ag_2CrO_4 的 K_{sp} 为 1×10^{-8}

D. $t^\circ C$ 时, 将 $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} AgNO_3$ 溶液滴入 $20 \text{ mL } 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} KCl$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} K_2CrO_4$ 的混合溶液中, Cl^- 先沉淀

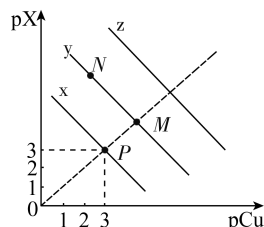
【答案】C

【解析】A. $t^\circ C$ 时, 曲线上都是铬酸银的溶解平衡的点, 因此 Y 点和 Z 点时 Ag_2CrO_4 的 K_{sp} 相等, A 正确; B. 该温度下, 根据沉淀溶解平衡曲线, 加入 K_2CrO_4 , 饱和 Ag_2CrO_4 溶液中的 Ag^+ 和 CrO_4^{2-} 的浓度变化只能在曲线上变化, 即饱和 Ag_2CrO_4 溶液中加入 K_2CrO_4 不能使溶液由 Y 点变为 X 点, B 正确; C. $t^\circ C$ 时, 根据最高点的坐标可知 Ag_2CrO_4 的 $K_{sp} =$

$(1 \times 10^{-3})^2 \times 1 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-9}$, C 错误; D. $t^\circ C$ 时, 将 $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $AgNO_3$ 溶液滴入 $20 \text{ mL } 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} KCl$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} K_2CrO_4$ 的混合溶液中, 沉淀时需要的 $AgNO_3$ 溶液浓度较小的离子先沉淀, $AgCl$ 的 $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$, 则 $c(Ag^+) = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.01} \text{ mol} \cdot L^{-1} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,

Ag_2CrO_4 的 $K_{sp} = 1 \times 10^{-9}$, 则 $c(Ag^+) = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-9}}{0.01}} \text{ mol} \cdot L^{-1} = \sqrt{10} \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, Cl^- 先沉淀, D 正确。

【变式训练5】已知: $pCu = -\lg c(Cu^{2+})$, $pX = -\lg c(X^-)$ 。298 K 时, $K_{sp}(CuCl) = 10^{-6}$, $K_{sp}(CuBr) = 10^{-9}$, $K_{sp}(CuI) = 10^{-12}$ 。在 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 CuI 的饱和溶液中, 阳离子和阴离子浓度关系如图所示。下列说法正确的是 (C)



A. 298 K 时, 在 $CuCl$ 的饱和溶液中加入少量 $NaCl$, $c(Cu^{2+})$ 和 $c(Cl^-)$ 都减小

B. 图中 x 曲线代表 CuI , 且 P 点 $c(Cu^{2+}) = c(I^-)$

C. 298 K 时, 增大 M 点的阳离子浓度, 则 y 上的点向 N 点移动

D. 298 K 时, $CuBr(s) + I^-(aq) \rightleftharpoons CuI(s) + Br^-(aq)$ 的平衡常数 K 的数量级为 10^{-3}

【解析】A. 298 K 时, 在 $CuCl$ 的饱和溶液中加入少量 $NaCl$, 导致溶液中 $c(Cl^-)$ 增大, A 错误; B. P 点时, pCu 等于 3 时, $c(Cu^{2+}) = 10^{-3}$, 由 $K_{sp}(CuCl) = 10^{-6}$ 、 $K_{sp}(CuBr) = 10^{-9}$ 、 $K_{sp}(CuI) = 10^{-12}$ 计算得 $c(Cl^-) = 10^{-3}$ 、 $c(Br^-) = 10^{-6}$ 、 $c(I^-) = 10^{-9}$, 所以 x 曲线代表 $CuCl$, y 曲线代表 $CuBr$, z 曲线代表 CuI , B 错误; C. 298 K 时, 增大 M 点的阳离子浓度, 阴离子浓度减小, y 上的点向 N 点移动, C 正确; D. 平衡常数 $K = \frac{c(Br^-)}{c(I^-)} = \frac{c(Cu^{2+}) \cdot c(Br^-)}{[c(Cu^{2+}) \cdot c(I^-)]} = \frac{K_{sp}(CuBr)}{K_{sp}(CuI)}$, 平衡常数 K 的数量级为 10^3 , D 错误。



拓展提升

1. 设 N_A 为阿伏加德罗常数值。关于常温下 $pH = 3$ 的 CH_3COOH 溶液, 下列说法正确的是 (C)

A. 每升溶液中的 H^+ 数目为 $0.003N_A$

B. 溶液中, $c(OH^-) = c(CH_3COO^-) + c(H^+)$

C. 加水稀释能使电离度和溶液 pH 均增大

D. 加入 CH_3COONa 固体, 溶液酸性增强

【解析】A. $pH = 3$ 的 CH_3COOH 溶液中, $c(H^+) = 10^{-3} \text{ mol/L}$, 若溶液体积是 1 L, 则该溶液中含 H^+ 的物质的量 $n(H^+) = 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ mol}$, 含有 H^+ 的数目为 $10^{-3}N_A$, A 错误。B. 根据电荷守恒可知: $c(OH^-) + c(CH_3COO^-) = c(H^+)$, B 错误。C. 加水稀释, 醋酸的电离平衡正向移动, 使醋酸的电离度增大; 稀释使溶液中 $c(H^+)$ 减小, 所以溶液 pH 会增大, C 正

确。D. 向醋酸溶液中加入 CH_3COONa 固体, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 醋酸的电离平衡逆向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小, 故溶液酸性减弱, D 错误。

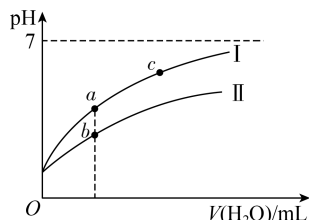
2. 从植物花汁中提取的一种有机物, 可简化表示为 HIn , 因在水溶液中存在电离平衡 $\text{HIn}(\text{溶液红色}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{溶液}) + \text{In}^-(\text{溶液黄色})$, 故可用作酸碱指示剂。在指示剂溶液中加入下列物质, 最终能使指示剂显黄色的是 (A)

A. Na_2CO_3 溶液 B. 盐酸
C. Na_2SO_4 固体 D. NaHSO_4 溶液

【解析】A. 加入 Na_2CO_3 溶液, CO_3^{2-} 会与溶液中的 H^+ 结合形成 HCO_3^- , 使指示剂的电离平衡正向移动, 最终导致 $c(\text{In}^-)$ 增大, 溶液显黄色, A 符合题意; B. 加入盐酸, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大, 指示剂的电离平衡逆向移动, 使溶液中 $c(\text{HIn})$ 增大, 溶液显红色, B 不符合题意; C. 加入 Na_2SO_4 固体, 与电离产生的粒子不能发生任何反应, 电离平衡不发生移动, 溶液的颜色不变, C 不符合题意; D. 加入 NaHSO_4 溶液, 电离产生的 H^+ 使溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大, 使指示剂的电离平衡逆向移动, 使溶液中 $c(\text{HIn})$ 增大, 溶液显红色, D 不符合题意。

3. 已知: 25°C 时某些弱酸的电离平衡常数(如表)。下图表示常温下稀释 CH_3COOH 、 HClO 两种酸的稀溶液时, 溶液 pH 随加水量的变化。下列说法正确的是 (C)

CH_3COOH	HClO	H_2CO_3
$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$	$K_a = 4.0 \times 10^{-8}$	$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$



- A. 两种酸的初始浓度: $\text{I} > \text{II}$
B. 向 NaClO 溶液中通入少量二氧化碳, 发生反应的离子方程式为 $2\text{ClO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HClO} + \text{CO}_3^{2-}$
C. 图像中 a、c 两点处的溶液中 $\frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR}) \cdot c(\text{OH}^-)}$ 相等 (HR 代表 CH_3COOH 或 HClO)
D. 相同物质的量浓度的 CH_3COONa 和 NaClO 的混合液中, 各离子浓度的大小关系是 $c(\text{Na}^+) > c(\text{ClO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

【解析】根据表中的电离常数可知, 酸性由强至弱的顺序为 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$, 结合质子的能力由大到小的顺序为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{ClO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ 。A. CH_3COOH 的酸性强于 HClO , pH 相同时, $\text{HClO}(\text{II})$ 的浓度大于 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{I})$ 的浓度, A 错误; B. CO_3^{2-} 结合质子的能力大于 ClO^- 结合质子的能力, 离子方程式应为 $\text{ClO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCO}_3^-$, B 错误; C. $\frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR}) \cdot c(\text{OH}^-)}$ 分子、分母同乘以溶液中的 $c(\text{H}^+)$, 得 $\frac{c(\text{R}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HR}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}$, 该式

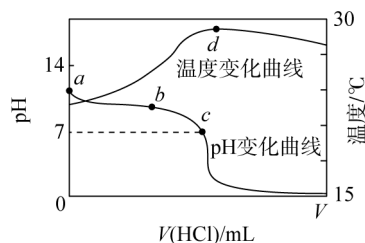
即为 $\frac{K_a}{K_w}$, 温度相同则该式的值相等, C 正确; D. ClO^- 的水解程度大于 CH_3COO^- 的水解程度, 同浓度 CH_3COONa 和 NaClO 的混合液中, 各离子浓度的大小关系应是 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{ClO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, D 错误。

4. 常温时, 下列各溶液中粒子的物质的量浓度关系正确的是 (C)

A. 0.1 mol/L 的 CH_3COOH 溶液: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
B. 含等物质的量 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 的溶液: $3c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$
C. 0.1 mol/L Na_2CO_3 溶液: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
D. 向硝酸钠溶液中滴加稀盐酸得到的 $\text{pH} = 5$ 的混合溶液: $c(\text{Na}^+) > c(\text{NO}_3^-)$

【解析】A. 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 所以 $c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, A 错误; B. 含等物质的量 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 的溶液中存在物料守恒: $2n(\text{Na}) = 3n(\text{C})$, 所以 $2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$, B 错误; C. 0.1 mol/L Na_2CO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, C 正确; D. 钠离子、硝酸根离子不水解, 所以 $c(\text{Na}^+) = c(\text{NO}_3^-)$, D 错误。

5. 室温下, 将 1.000 mol/L 盐酸滴入 20.00 mL 1.000 mol/L 氨水中, 溶液 pH 和温度随加入盐酸的体积变化的曲线如图所示。下列有关说法正确的是 (C)



- A. a 点由水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$
B. b 点: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{Cl}^-)$
C. c 点: $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+)$
D. d 点前, 溶液温度上升的主要原因是 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离放热

【解析】a 点为氨水, 氨水中的氢离子是水电离产生的, 由于 a 点溶液的 $\text{pH} < 14$, 则溶液中氢离子浓度大于 $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$, 即水电离出的 $c(\text{H}^+) > 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$, A 错误; 当加入 20.00 mL 盐酸时, 盐酸和氨水恰好完全反应得到 NH_4Cl 溶液, NH_4Cl 溶液呈酸性且此时溶液中的物料守恒为 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{Cl}^-)$, b 点溶液的 $\text{pH} > 7$, 则盐酸与氨水反应后氨水过量, 反应后为氯化铵和氨水的混合液, 根据物料守恒知 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{Cl}^-)$, B 错误; c 点 $\text{pH} = 7$, 溶液呈中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒可知 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+)$, C 正确; 酸碱中和反应是放热反应, 在 d 点前随着盐酸的加入, 酸碱中和反应放出的热量增多, 使溶液的温度升高, d 点时盐酸和氨水恰好完全



反应,放热最多,d点后再加盐酸温度降低,是由于所加入盐酸的温度低于溶液温度,D错误。

6. 弱电解质的电离情况可以用电离度和电离常数来描述,下表是常温下几种弱酸的电离常数(K_a)和弱碱的电离常数(K_b)。

弱酸或弱碱	电离常数(K_a 或 K_b)
CH_3COOH	1.75×10^{-5}
HNO_2	5.6×10^{-4}
HCN	6.2×10^{-10}
HClO	4.0×10^{-8}
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.8×10^{-5}

下表是常温下几种难(微)溶物的溶度积常数(K_{sp})。

难(微)溶物	溶度积常数(K_{sp})
BaSO_4	1.1×10^{-10}
BaCO_3	2.6×10^{-9}
CaSO_4	4.9×10^{-5}
CaCO_3	3.4×10^{-9}

请回答下列问题:

- (1) 写出 HCN 的电离方程式: $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ 。
- (2) 表中所给的四种弱酸中,酸性最强的是 HNO_2 (用化学式表示)。下列操作能使醋酸溶液中 CH_3COOH 的电离程度增大且电离常数改变的是 D (填字母)。
- A. 加少量冰醋酸 B. 降低温度
C. 加水稀释 D. 升高温度
E. 加少量的 CH_3COONa 固体
- (3) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 的水溶液呈 中性 (填“酸性”“中性”或

“碱性”),该溶液中存在的各离子浓度大小关系是 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。

(4) 工业中常将 BaSO_4 转化为 BaCO_3 后,再将其制成各种可溶性的钡盐(如 BaCl_2)。具体做法是用饱和的纯碱溶液浸泡 BaSO_4 粉末,并不断补充纯碱,最后 BaSO_4 转化为 BaCO_3 。现有足量 BaSO_4 悬浊液,在该悬浊液中加入纯碱粉末并不断搅拌,为使 SO_4^{2-} 的物质的量浓度不小于 0.02 mol/L ,则溶液中 CO_3^{2-} 的物质的量浓度应 $\geq 0.47 \text{ mol/L}$ 。

【解析】(1) 由表可知,HCN 为弱酸,其电离方程式为 $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ 。

(2) 电离常数越大,酸的酸性越强,由表中数据可知,酸性最强的是 HNO_2 ;要使电离常数改变,则温度必须改变,弱电解质的电离为吸热过程,因此升高温度可增加电离程度。

(3) CH_3COOH 的酸性与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的碱性相当,因此 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 的水溶液呈中性;因粒子水解较为微弱,且 CH_3COO^- 与 NH_4^+ 水解程度相同,故该溶液中离子浓度大小关系为 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。

(4) 该过程涉及反应: $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$,该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} =$

$\frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{Ba}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ba}^{2+})} = \frac{K_{sp}(\text{BaSO}_4)}{K_{sp}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{2.6 \times 10^{-9}}$,为使溶液

中 SO_4^{2-} 浓度不低于 0.02 mol/L ,则 $c(\text{CO}_3^{2-}) \geq \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{K} =$

$0.02 \times \frac{2.6 \times 10^{-9}}{1.1 \times 10^{-10}} \text{ mol/L} = 0.47 \text{ mol/L}$ 。



温馨提示:请自主完成第三章达标测试

课后作业·单独成册



第四章

化学反应与电能

一、课标导向

课标要求

1. 原电池

认识化学能与电能相互转化的实际意义及其重要应用。了解原电池及常见化学电源的工作原理。

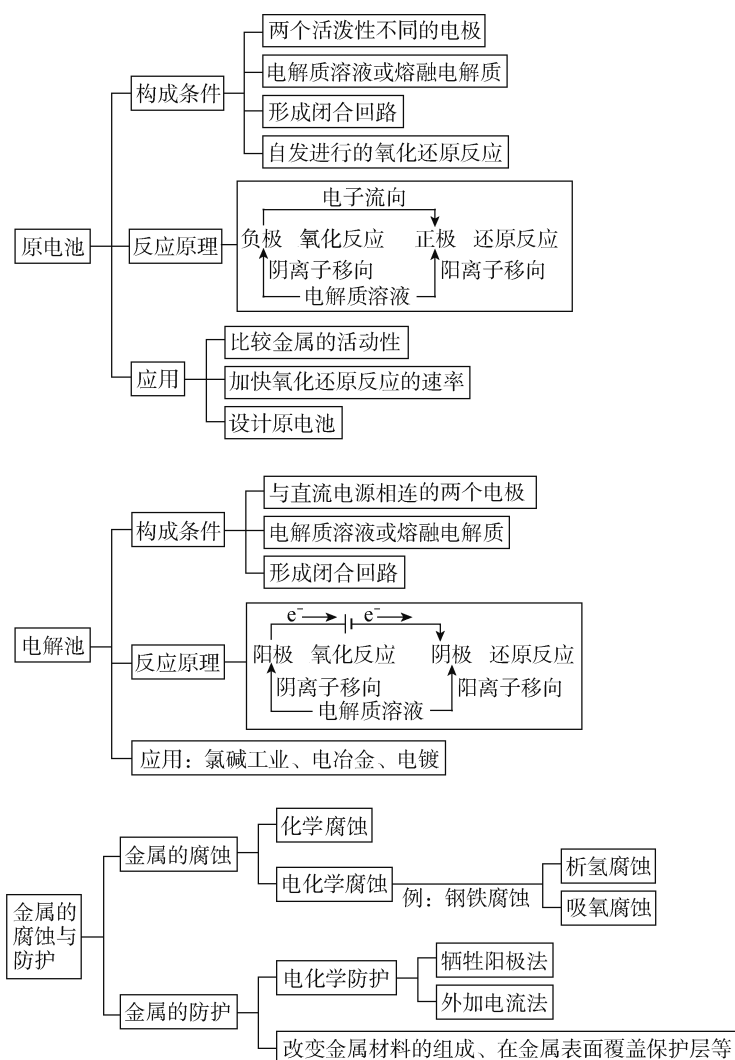
2. 电解池

了解电解池的工作原理,认识电解在实现物质转化和储存能量中的具体应用。

3. 金属的腐蚀与防护

了解金属发生电化学腐蚀的本质,知道金属腐蚀的危害,了解防止金属腐蚀的措施。

知识网络



二、精讲精练

第一节 原电池

第1课时 原电池的工作原理

自主预习

知新导学

1. 化学反应与能量

化学反应中,化学能与其他形式的能量可以相互转化并遵循能量守恒定律。化学能与电能的直接转化需要通过氧化还原反应在一定的装置中才能实现。

2. 原电池

(1)原电池是将化学能转化为电能的装置。锌铜原电池中,锌为负极,铜为正极。

(2)盐桥中装有含KCl饱和溶液的琼胶,离子可在其中自由移动。

(3)自发进行的氧化还原反应可以设计成原电池,原电池输出电能的能力,取决于反应物的氧化还原能力。

小试牛刀

1. 下列能量转化过程与氧化还原反应无关的是 (A)

- A. 硅太阳能电池工作时,光能转化成电能
- B. 锂离子电池放电时,化学能转化成电能
- C. 食物因氧化而腐败时,化学能转化成热能
- D. 葡萄糖为人类生命活动提供能量时,化学能转化成热能

【解析】A. 光能转化成电能,是太阳能转化为电能,与氧化还原反应无关,A符合题意;B. 锂离子电池放电时,化学能转化成电能,与电子的转移有关,发生氧化还原反应,B不符合题意;C. 食物与氧气发生氧化还原反应而腐败,C不符合题意;D. 葡萄糖为人类生命活动提供能量时,葡萄糖被氧化,发生氧化还原反应,D不符合题意。

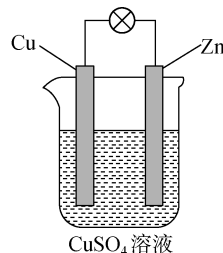
2. 下列说法中正确的是 (A)

- A. 原电池是把化学能转变为电能的装置
- B. 原电池中电子流出的一极是正极,发生氧化反应
- C. 原电池的两极发生的反应均为氧化还原反应
- D. 形成原电池后,原电池中的阳离子向负极方向移动

【解析】A. 原电池是向外提供电能的装置,将化学能转变为电能,A正确;B. 原电池的负极失电子发生氧化反应,正极

得电子发生还原反应,电子由负极经外电路流向正极,B、C均错误;D. 原电池工作时,阳离子向正极移动,D错误。

3. 如图所示,把锌片和铜片用导线相连后插入硫酸铜溶液中构成原电池。下列叙述正确的是 (C)



- A. 正极反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$
- B. 负极反应: $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$
- C. 一段时间后,铜片质量增加
- D. 一段时间后,硫酸铜溶液浓度增大

【解析】该装置能自发地进行氧化还原反应,所以能构成原电池,锌易失电子发生氧化反应而作负极,电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$,铜作正极,电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$,总反应为 $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ 。A. 铜作正极,电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$,A错误;B. 锌易失电子发生氧化反应而作负极,电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$,B错误;C. 铜作正极,电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$,所以铜片质量增加,C正确;D. 该装置的电池总反应为 $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$,则一段时间后,硫酸铜溶液浓度减小,D错误。

互动课堂

合作探究

探究1 原电池原理

1. 原电池的构成条件

反应——自发进行的氧化还原反应(能对外界释放能量)

电极——两个活泼性不同的电极

溶液——电解质溶液

回路——形成闭合回路

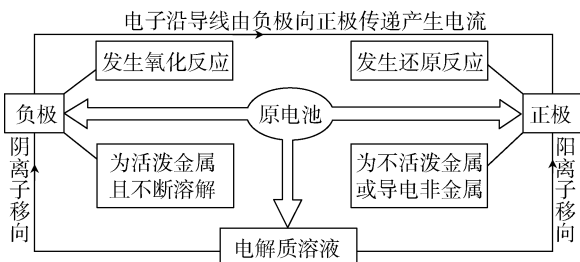
内电路: 电解质溶液作离子导体
外电路: 导线作电子导体

2. 原电池的工作原理(以锌铜原电池为例)

装置		
现象	锌片逐渐溶解,铜片上有红色物质析出,电流表指针发生偏转	
电极名称	Zn 电极(负极)	Cu 电极(正极)
得失电子	失电子	得电子
电子流向	流出	流入
反应类型	氧化反应	还原反应
电极反应式	$\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$
总反应式	$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$	

注意:①盐桥的作用:形成闭合回路;平衡两侧的电荷,使溶液呈电中性;避免电极与电解质溶液的直接接触,减少电流的衰减。②原电池输出电能的能力,取决于组成原电池的反应物的氧化还原能力。

3. 原电池工作原理示意图



【例 1】如图中两电极上发生的电极反应为

a 极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$;

b 极: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 。

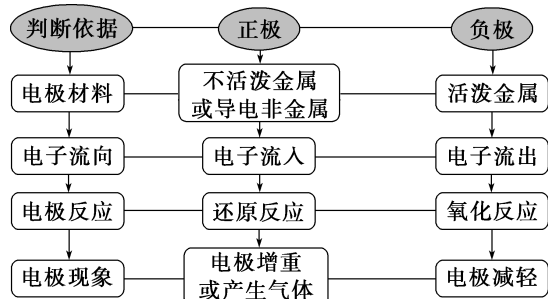
下列说法中不正确的是 ()

- A. 该装置为原电池
B. a 极上发生还原反应
C. 电子由 b 极经导线流向 a 极
D. 该过程中化学能一定全部转化为电能

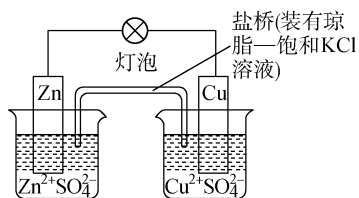
【答案】D

【解析】该装置为原电池,a 极发生还原反应,b 极发生氧化反应,电子由负极(b)流出经导线流向正极(a)。该过程中化学能主要转化为电能,少部分转化为热能等,不可能全部转化为电能。

点睛 解答大部分原电池类试题,首先要确定电极名称,原电池正、负极的判断方法如下:



【变式训练 1】下列关于如图装置的说法中正确的是 (C)



- A. 该装置将电能转变为化学能,属于原电池
B. 负极反应式为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$
C. 相比于单池单液原电池,该装置电流更持续和稳定
D. 因为右侧是正极区,盐桥中 Cl^- 向右侧烧杯移动

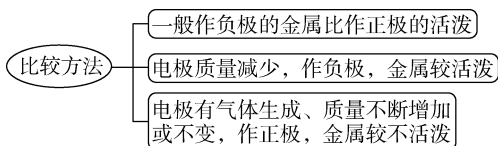
【解析】A. 该装置将锌置换铜反应中的化学能转变为电能,属于原电池,A 错误;B. 负极上锌失电子发生氧化反应生成锌离子,负极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$,B 错误;C. 相比于单池单液原电池,盐桥能防止锌与硫酸铜直接接触而发生反应,这样电流更持续和平稳,C 正确;D. 原电池中,阴离子向负极移动,锌作负极,盐桥中 Cl^- 向左侧烧杯移动,D 错误。

探究 2 原电池工作原理的应用

1. 加快氧化还原反应的速率

如:在锌与稀硫酸反应时加入少量 CuSO_4 溶液,能使产生 H_2 的速率加快。

2. 比较金属的活动性强弱



3. 设计原电池

(1)理论上,任何一个自发的氧化还原反应都可以设计成原电池。

(2)设计示例

设计思路	示例
以自发进行的氧化还原反应为基础	$2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$
把氧化还原反应分为氧化反应和还原反应两个半反应,从而确定电极	氧化反应(负极): $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ 还原反应(正极): $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}^{2+}$
以两极反应为原理,确定电极材料及电解质溶液	负极材料: Cu 正极材料: 石墨或铂 电解质溶液: FeCl_3 溶液
画出示意图	

【例 2】某反应的反应物和生成物有 FeCl_3 、 FeCl_2 、 Cu 、 CuCl_2 ,小林将上述反应设计成原电池。

(1)该电池的负极材料为 _____, 负极反应式为 _____。



(2) 正极材料为 _____, 该电池总的化学反应方程式为 _____。

(3) 一段时间后负极质量减轻 m g, 下列说法正确的是 _____ (填字母)。

A. 电路中通过的电子为 $\frac{m}{32}$ mol

B. 正极质量增加 $\frac{56m}{64}$ g

C. 原电池工作过程中将电能转化为化学能

D. 原电池工作过程中 Cl^- 向负极移动

【答案】(1) $\text{Cu} \quad \text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ (2) Pt (或活泼性比铜弱的金属或石墨等导电的非金属材料) $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$ (3) AD

【解析】根据氧化还原反应的原理和规律, FeCl_3 、 FeCl_2 、 Cu 、 CuCl_2 发生的反应为 $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$ 。

(1) 反应中铜失电子而被氧化, 应为原电池负极, 则该电池负极材料为 Cu, 负极反应式为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ 。

(2) 正极材料为 Pt (或活泼性比铜弱的金属或石墨等导电的非金属材料), 该电池总的化学反应方程式为 $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$ 。

(3) 一段时间后负极质量减轻 m g, 参与反应的 Cu 的物质的量为 $\frac{m}{64}$ mol。A. 1 mol Cu 失去 2 mol 电子, 所以 m g 铜参与反应, 电路中通过的电子为 $\frac{m}{64} \times 2 \text{ mol} = \frac{m}{32} \text{ mol}$, A 正确; B. Fe^{3+} 在正极得到电子而被还原生成 Fe^{2+} , $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}^{2+}$, 所以正极质量不变, B 错误; C. 原电池是将化学能转化为电能的装置, C 错误; D. 原电池工作过程中阴离子向负极移动, 则 Cl^- 向负极移动, D 正确。

【点睛】原电池的设计方法及常见失分点

(1) 原电池的设计方法——“两极一液一连线”

① 根据电池总反应式写出电极反应式。

② 电极材料的选择: 电池的电极必须导电。一般电池中的负极必须能够与电解质溶液反应, 容易失去电子, 因此负极材料一般是活泼的金属, 正极和负极不能用同一种材料, 两个电极可以由活动性不同的两种金属构成或由一种金属和一种导电非金属构成。

③ 电解质溶液的选择: 电解质溶液一般能够与负极发生反应。

④ 形成闭合回路。

(2) “装置图”常见失分点提示

不注明电极材料名称或元素符号; 不画出电解质溶液 (或画出但不标注); 误把盐桥画成导线; 不能连成闭合回路。

【变式训练 2】有 A、B、C、D 四种金属, 将 A 与 B 用导线连接浸入电解质溶液, B 不易腐蚀; 将 A 与 D 用导线连接浸入电解质溶液, 电流从 A 流向 D, 无明显变化; 将 B 浸入 C 的盐溶液中, 有金属 C 析出。这四种金属的活动性顺序为 _____ (B)

A. $\text{D} > \text{C} > \text{A} > \text{B}$

B. $\text{D} > \text{A} > \text{B} > \text{C}$

C. $\text{D} > \text{B} > \text{A} > \text{C}$

D. $\text{B} > \text{A} > \text{D} > \text{C}$

【解析】两种活动性不同的金属和电解质溶液构成原电池, 较活泼的金属作负极, 负极上金属失电子发生氧化反应被腐蚀, 较不活泼的金属作正极, 将 A 与 B 用导线连接起来浸入电解质溶液中, B 不易腐蚀, 所以 A 的活动性大于 B; 两种活动性不同的金属和电解质溶液构成原电池, 较活泼的金属作负极, 原电池中电流由正极流向负极, 将 A 与 D 用导线连接浸入电解质溶液, 电流从 A 流向 D, 所以 D 的活动性大于 A; 金属的置换反应中, 较活泼金属能置换出较不活泼的金属, 将 B 浸入 C 的盐溶液中, 有金属 C 析出, 说明 B 的活动性大于 C。所以金属的活动性顺序为 $\text{D} > \text{A} > \text{B} > \text{C}$, 答案选 B。

探究 3 原电池电极反应式的书写

1. 一般电极反应式的书写方法

(1) 定电极, 标得失。按照负极发生氧化反应, 正极发生还原反应, 判断出电极反应产物, 找出得失电子的数量。

(2) 看环境, 配守恒。电极产物在电解质溶液中应能稳定存在, 如碱性介质中生成的 H^+ 应让其结合 OH^- 生成水。电极反应式要依据电荷守恒、质量守恒、得失电子守恒等加以配平。

(3) 两式加, 验总式。两电极反应式相加, 与总反应方程式对照验证。

2. 已知总反应式, 书写电极反应式

(1) 分析化合价, 确定正极、负极的反应物与反应产物。

(2) 在电极反应式的左边写出得失电子数, 使得失电子守恒。

(3) 根据质量守恒配平电极反应式。

(4) 复杂电极反应式 = 总反应式 - 简单的电极反应式。

【例 3】原电池的电极名称不仅与电极的性质有关, 也与电解质溶液有关。下列说法不正确的是 _____ ()

A. 由 Zn、Cu、稀 H_2SO_4 组成原电池, 其负极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$

B. 由 Fe、Cu、 FeCl_3 溶液组成原电池, 其负极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

C. 由 Mg、Al、NaOH 溶液组成原电池, 其负极反应式为 $\text{Al} - 3\text{e}^- = \text{Al}^{3+}$

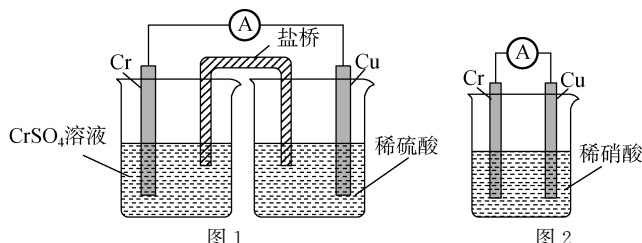
D. 由 Al、Cu、浓硝酸组成原电池, 其负极反应式为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$

【答案】C

【解析】A. 该原电池中, Zn 易失电子作负极, Cu 作正极, 负极上 Zn 失电子生成 Zn^{2+} , 负极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$, A 正确; B. 该原电池中, Fe 易失电子作负极, Cu 作正极, 负极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, B 正确; C. 该原电池中, Al 易失电子作负极, Mg 作正极, 负极反应式为 $\text{Al} - 3\text{e}^- + 4\text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$, C 错误; D. Al 和浓硝酸发生钝化现象, 所以 Cu 易失电子作负极, Al 作正极, 负极反应式为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$, D 正确。

点睛 书写原电池电极反应式时,除了要注意电极材料的活泼性,还要注意电解质的性质。一般地,能发生氧化反应的是负极。

【变式训练 3】金属铬和氢气在工业上都有重要的用途。已知:铬能与稀硫酸反应,生成氢气和硫酸亚铬(CrSO_4)。



(1)铜和铬构成的原电池装置如图1所示,其中盛有稀硫酸的烧杯中出现的现象为**铜电极上有气泡生成**。盐桥中装的是琼脂一饱和KCl溶液。下列关于该原电池的说法正确的是 **B** (填序号)。

A. 盐桥的作用是使整个装置构成通路并保持溶液呈电中性,凡是有盐桥的原电池,盐桥中均可以盛装琼脂一饱和KCl溶液

B. 理论上1 mol Cr溶解,盐桥中将有2 mol Cl^- 进入左烧杯中,2 mol K^+ 进入右烧杯中

C. 在原电池反应中 H^+ 得电子发生氧化反应

D. 电子从铬极通过导线到铜极,又通过盐桥转移到左烧杯中

(2)铜和铬构成的另一原电池装置如图2所示,铜电极上不再有图1装置中铜电极上出现的现象,铬电极上产生大量气泡,且气体遇空气呈红棕色。写出该原电池正极的电极反应式: **$4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 3\text{e}^- = \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$** 。

【解析】(1)根据题中信息可知在图1装置中,铬失去电子生成 Cr^{2+} ,氢离子在铜电极上得到电子生成氢气,故现象为铜电极上有气泡生成。

A. 双液原电池中盐桥中通常盛装的是琼脂一饱和氯化钾溶液,但若某溶液中的溶质是硝酸银,则盐桥中应改装琼脂一饱和硝酸钾溶液,防止生成的氯化银沉淀堵塞盐桥使离子移动不畅,A错误;B. 由电子守恒可知,1 mol Cr溶解转移2 mol电子,盐桥中将有2 mol Cl^- 进入左烧杯中,2 mol K^+ 进入右烧杯中,B正确;C. 在原电池反应中氢离子得到电子发生还原反应,C错误;D. 导线中发生移动的是电子,电解质溶液中发生移动的是离子,故电子无法通过盐桥转移到左烧杯中,D错误。答案选B。

(2)由实验现象可知,在图2装置中铬电极作正极,硝酸根离子在铬电极上得到电子发生还原反应转化为NO,所以正极的电极反应式为 **$4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 3\text{e}^- = \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$** 。

随堂小练

- 下列有关原电池的说法中,正确的是 (B)
 - 原电池可以把物质内部的能量全部转化为电能
 - 实验室欲快速制取氢气,可利用粗锌与稀硫酸反应
 - 在原电池中,电子流出的一极是负极,该电极被还原
 - 构成原电池正极和负极的材料必须是金属,原电池中正极一定是不活泼金属

【解析】A. 原电池中化学能除转化为电能外,还有部分转化为热能,原电池的能量转化率小于100%,A错误;B. 粗锌与稀硫酸能形成原电池,能加快反应速率,所以实验室欲快速制取氢气,可利用粗锌与稀硫酸反应,B正确;C. 电子流出的一极是负极,该电极失电子发生氧化反应,被氧化,C错误;D. 在原电池中一般是相对较活泼的金属作负极,不活泼的金属或能导电的非金属如石墨棒作正极,且在Mg、Al、氢氧化钠原电池中,较不活泼的Al作负极,活泼的镁为正极,D错误。

- 少量铁粉与100 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸反应,反应速率太慢。为了加快此反应速率而不改变 H_2 的产量,可以使用如下方法中的 (A)
 - 加水
 - 升高温度(不考虑盐酸挥发)
 - 滴入几滴浓盐酸
 - 改用10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸
 - 滴加几滴硫酸铜溶液

- ②③
- ①②③⑤
- ②③④
- ②③⑤

【解析】①加水,稀释了盐酸的浓度,故反应速率变慢,①不符合题意;②升高温度,反应速率加快,②符合题意;③加浓盐酸,盐酸的浓度增大,反应速率加快,③符合题意;④改用10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸,硝酸与铁粉反应生成NO,不生成氢气,④不符合题意;⑤滴加几滴硫酸铜溶液,铁把铜置换出来,形成原电池,故反应速率加快,但与盐酸反应的铁减少,故减少了产生氢气的量,⑤不符合题意;综上所述,②③符合题意。答案选A。

- 将化学能转化为电能的装置叫做原电池。下列各组材料中,不能组成原电池的是 (C)

选项	A	B	C	D
两极材料	Zn片、Cu片	Cu片、Ag片	Zn片、Cu片	Fe片、Cu片
插入溶液	稀硫酸	AgNO_3 溶液	蔗糖溶液	稀盐酸

【解析】A. 两金属的活动性不同,锌和稀硫酸能自发地发生氧化还原反应,所以能形成原电池,不选A;B. 两金属的活动性不同,铜片能自发地与 AgNO_3 溶液发生氧化还原反应,所以能形成原电池,不选B;C. 两金属的活动性不同,但蔗糖是非电解质,所以不能形成原电池,选C;D. 两金属的活动性不同,铁和稀盐酸能自发地发生氧化还原反应,所以能形成原电池,不选D。

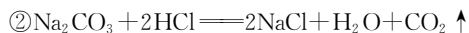
- 如下图所示原电池的总反应为 $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$,下列叙述正确的是 (B)

- 电子从银电极经导线流向铜电极
- 工作一段时间后,右烧杯中电极重量减轻
- 电池工作时, Cu^{2+} 向铜电极移动
- 反应过程中银电极上有气泡



【解析】原电池的总反应为 $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$, Cu 极作负极, 电极反应式为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$, Ag 极作正极, 电极反应式为 $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}$, 据此解答。A. Cu 为负极, Ag 为正极, 电子从负极 Cu 经导线流向正极 Ag, A 错误; B. 右烧杯中发生电极反应: $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$, 电极重量减轻, B 正确; C. 电池工作时, 阳离子向正极移动, Cu^{2+} 向银电极移动, C 错误; D. Ag 极作正极, 电极反应式为 $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}$, 没有气泡产生, D 错误。

5. (1) 化学能在一定条件下可以转化为电能。现有如下两个反应:



根据两个反应的本质判断, 可以设计成原电池的是 ① (填反应序号), 理由是 ①为氧化还原反应, 可以设计成原电池。

(2) 请根据 $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ 反应, 选择适宜的材料和试剂设计一个原电池。

① 写出电极材料和电解质溶液的名称: 负极 锌; 正极 铜; 电解质溶液 硫酸铜溶液。

② 写出该原电池的负极反应式: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ 。

【解析】从原电池反应必须是氧化还原反应的角度分析; 原电池的构成条件: 有活泼性不同的两个电极; 有电解质溶液; 形成闭合回路; 自发的氧化还原反应; 电极中负极比正极活泼, 是失电子的电极, 据此解答。

(1) 原电池是将化学能转变为电能的装置, 只有氧化还原反应才有电子的转移, 而①为氧化还原反应, 可以设计成原电池, ②为非氧化还原反应, 不可以设计成原电池。

(2) ①根据自发的氧化还原反应: 金属锌失电子, 作负极, 正极可以用活泼性较差的金属铜, 溶液中的铜离子得电子, 必须用可溶的铜盐作电解质。②负极为锌, 金属锌失电子生成锌离子, 即负极的电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ 。



温馨提示: 请自主完成课后作业(二十一)



课后作业 · 单独成册

第2课时 化学电源

自主预习

知新导学

1. 化学电源

(1) 原电池 是各种化学电源的雏形,包括 一次 电池、二次 电池和 燃料 电池等。

(2) 电池的优点:携带 方便、易于维护、能量转化效率 较高, 供能稳定可靠,可以制成各种形状、大小和容量不同的电池及电池组等。

(3) 判断电池优劣的主要标准

① 比能量:单位质量或单位体积所能输出 电能 的多少。

② 比功率:单位质量或单位体积所能输出 功率 的大小。

③ 电池 可储存时间 的长短。

2. 化学电池的回收利用

废旧电池中常含有 重金属、酸和碱等物质,如果随意丢弃,会对 生态环境 和 人体健康 造成危害。因此,应当重视废旧电池的回收利用。

3. 化学电源的发展方向

小型化、供电方便、工作寿命长、不需要维护的电池,如 镍氢 电池、锂离子 电池等一系列新型蓄电池受到人们的青睐。

小试牛刀

1. 下列有关电池的叙述不正确的是 (A)

- A. 水果电池是方便实用的家用电池
- B. 铅酸蓄电池是一种常用的二次电池
- C. 氢氧燃料电池是一种高效、无污染的发电装置
- D. 锌锰干电池工作一段时间后,锌外壳逐渐变薄

【解析】A. 水果电池只能说明原电池原理,不能作为稳定的电源使用,不是方便实用的家用电池,A 错误;B. 铅酸蓄电池可以反复多次充电、放电,是一种常用的二次电池,B 正确;C. 燃料电池是一种高效的化学电源,氢氧燃料电池的产物为水,故是一种高效、无污染的原电池,C 正确;D. 锌锰干电池是一次电池,工作一段时间后,锌失电子,不断溶解,外壳逐渐变薄,D 正确。

2. 下列有关电池的说法不正确的是 (D)

- A. 电池是将化学能转化为电能的装置
- B. 化学电源的反应基础是氧化还原反应
- C. 手机上用的锂离子电池属于二次电池
- D. 电池到达寿命无法使用时可随意丢弃

【解析】A. 电池是将化学能转化为电能的装置,分正负极,A 正确;B. 化学电源的反应基础是自发进行的氧化还原反应,B 正确;C. 二次电池是可充电电池,手机上用的锂离子电池属于二次电池,C 正确;D. 电池到达寿命无法使用时不能随意丢弃,电池中的化学物质可能造成土壤污染、水污染,D 错误。

3. 铅酸蓄电池的工作原理为 $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。下列有关说法正确的是 (B)

- A. 铅酸蓄电池是新型的绿色环保电池
- B. 当电路中转移 0.2 mol 电子时,消耗的 H_2SO_4 为 0.2 mol
- C. 铅酸蓄电池放电时负极质量减小,正极质量增加
- D. 铅酸蓄电池放电时电子由负极经过溶液定向移动到正极

【解析】A. 铅酸蓄电池是传统的化学电源,电池中使用的重金属铅和浓硫酸均会造成环境污染,故不是新型的绿色环保电池,A 错误;B. 分析总反应式不难得出,当电路中转移 0.2 mol 电子时,消耗的 H_2SO_4 为 0.2 mol,B 正确;C. 由负极反应式: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$ 可知铅酸蓄电池放电时负极质量增加,由正极反应式: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 可知正极质量也增加,C 错误;D. 铅酸蓄电池放电时电子由负极经导线定向移动到正极,电子不会进入电解质溶液,D 错误。

互动课堂

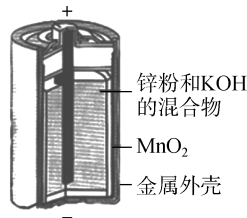
合作探究

探究 1 一次电池

一次电池就是放电后不可再充电的电池。

1. 碱性锌锰电池

总反应: $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}(\text{OH}) + \text{Zn}(\text{OH})_2$ 。

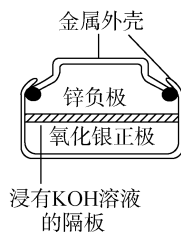


负极材料: Zn。电极反应: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$ 。

正极材料: 碳棒。电极反应: $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{OH}^-$ 。

2. 纽扣式锌银电池

总反应: $\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{Ag}$ 。

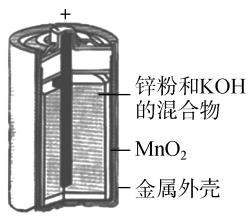


电解质是 KOH。

负极材料: Zn。电极反应: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$ 。

正极材料: Ag_2O 。电极反应: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$ 。

【例1】碱性锌锰电池以氢氧化钾溶液为电解质溶液,其结构示意图如图所示,电池总反应式为 $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{MnO}(\text{OH})$ 。下列说法不正确的是 ()



- A. 电池工作时,电子转移方向是由 Zn 经外电路流向 MnO_2
 B. 电池正极反应式为 $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{OH}^-$
 C. 电池工作时,KOH 不参与反应,没有发挥作用
 D. 电池工作时,Zn 发生氧化反应, MnO_2 发生还原反应

【答案】C

【解析】A. 电池工作时,电子转移方向是由 Zn(负极)经外电路流向 MnO_2 (正极),A 正确;B. 石墨作正极, MnO_2 在正极得电子,被还原为 $\text{MnO}(\text{OH})$,电极反应式为 $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{OH}^-$,B 正确;C. 由电池总反应式可知 KOH 没有参与反应,但 KOH 溶液作为电解质溶液起到在电池内部传导电流的作用,C 错误;D. 结合分析可知电池工作时,Zn 发生氧化反应, MnO_2 发生还原反应,D 正确。

【点睛】书写化学电池中电极反应式需注意的问题

- (1) 正确判断出化学电池的负极和正极,确定两极上分别发生的具体反应。
 (2) 确认电极得失电子后的产物是否能与电解质溶液发生反应,若能反应,则应写与电解质溶液反应后的电极反应式。
 (3) 在正极上,若是电解质溶液中的某种离子被还原,无论该离子是强电解质提供的,还是弱电解质提供的,一律写离子符号。

【变式训练1】锌银电池广泛用作各种电子仪器的电源,其电极分别为 Ag_2O 和 Zn,电解质溶液为 KOH 溶液,总反应式为 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Zn}(\text{OH})_2$ 。下列有关说法不正确的是 (D)

- A. 原电池放电时,负极上发生反应的物质是 Zn
 B. 正极发生的反应是 $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$
 C. 工作时,负极区溶液 $c(\text{OH}^-)$ 减小
 D. 溶液中 OH^- 向正极移动, K^+ 、 H^+ 向负极移动

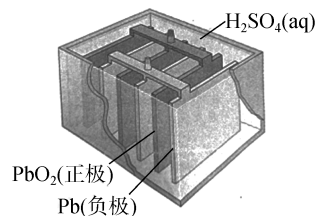
【解析】A. 根据总反应式可知,放电时 Zn 元素化合价由 0 价变为 +2 价,所以负极上 Zn 失电子发生氧化反应,A 正确;B. 正极上 Ag_2O 得电子发生还原反应,电极反应式为 $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$,B 正确;C. 电解质溶液为 KOH 溶液,所以负极反应为 $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$,在负极区, OH^- 被消耗导致氢氧根离子浓度减小,C 正确;D. 放电时,溶液中的 OH^- 向负极移动, K^+ 、 H^+ 向正极移动,D 错误。

探究2 二次电池

二次电池又称可充电电池或蓄电池,是一类放电后可以再充电而反复使用的电池。

1. 铅酸蓄电池

(1) 构造



(2) 工作原理

① 总反应: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

② 放电时

负极反应: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$;

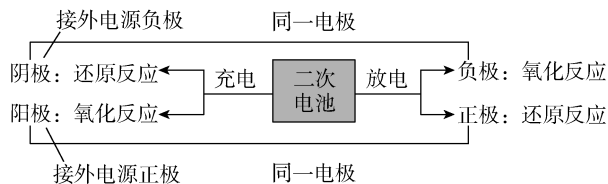
正极反应: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

③ 充电时

阴极反应: $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$;

阳极反应: $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 。

2. 二次电池的充放电规律



(1) 充电时电极的连接: 充电的目的是使电池恢复其供电能力,因此负极应与电源的负极相连以获得电子,可简记为“负接负后作阴极,正接正后作阳极”。

(2) 工作时的电极反应式: 同一电极上的电极反应式,在充电与放电时,形式上恰好是相反的;同一电极周围的溶液,充电与放电时 pH 的变化趋势也恰好相反。

3. 书写可充电电池电极反应,一般都是先书写放电的电极反应。书写放电的电极反应时,一般分三步书写:第一,先标出原电池总反应电子转移的方向和数目,指出参与负极和正极反应的物质;第二,写出一个比较容易书写的电极反应(书写时一定要注意电极产物是否能与电解质溶液共存);第三,在电子守恒的基础上,用总反应减去已写出的电极反应即得另一电极反应。

充电的电极反应与放电的电极反应过程相反,充电的阳极反应为放电时正极反应的逆过程,充电的阴极反应为放电时负极反应的逆过程。

【例2】铅酸蓄电池充、放电时的电池总反应为 $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。下列说法正确的是 ()

- A. 放电时 Pb 为负极,发生反应: $\text{Pb} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$
 B. 放电时 H^+ 向正极移动,正极区域酸性增强
 C. 充电时 PbO_2 与外电源的负极相连
 D. 充电时阳极发生反应: $\text{PbSO}_4 - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$

【答案】D

【解析】由铅酸蓄电池的总反应: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 可知,放电时,Pb 被氧化,应为原电池的负极,

其电极反应式为 $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$, 正极上 PbO_2 得电子被还原, 其电极反应式为 $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; 充电时, 阳极上发生氧化反应, 电极反应式和放电时的正极反应互为逆反应, 阴极上发生还原反应, 电极反应式和放电时的负极反应互为逆反应, 由此解答。A. 放电时, 该原电池的负极材料是铅, 铅失电子发生氧化反应, 电极反应式为 $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4$, A 错误; B. 原电池中阳离子向正极移动, 所以放电时, 溶液中的 H^+ 向正极区域移动, 与 PbO_2 反应生成水, 则正极区域的溶液浓度减小, 即酸性减弱, B 错误; C. 充电时为电解池, 此时的 PbO_2 与外电源的正极相连, C 错误; D. 充电时, 阳极上电极反应式为 $\text{PbSO}_4 - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$, D 正确。

点睛 充电时, 标正极符号的电极与电源的正极相连, 作阳极, 发生氧化反应; 同理, 负极与外接电源的负极相连, 作阴极, 发生还原反应。放电时, 标正号的电极为原电池的正极, 发生还原反应, 标负号的电极为负极, 发生氧化反应。注意原电池的正极反应可看作是对应电解池阳极反应的逆反应过程, 书写时, 可直接颠倒使用。

【变式训练 2】碱性镍锌电池是一种可以替代镍氢电池的新型电池, 其总反应为 $2\text{NiO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} \xrightleftharpoons{\text{放电}} 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2$ 。则下列说法中错误的是 (D)

- A. 电池工作时, OH^- 向负极移动
B. 放电时负极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$
C. 充电时, 与外电源正极相连的电极上的电极反应式为 $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{e}^- + \text{OH}^- = \text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$
D. 充电时阳极附近溶液 pH 升高

【解析】A. 电池工作时为原电池, 电解质溶液中 OH^- 向负极移动, A 正确; B. 放电时负极发生氧化反应, 根据总反应可知电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$, B 正确; C. 充电时为电解池, 与外电源正极相连的电极是阳极, 阳极发生氧化反应, 电极反应式为 $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{e}^- + \text{OH}^- = \text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$, C 正确; D. 充电时阳极的电极反应式为 $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{e}^- + \text{OH}^- = \text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$, 反应消耗了氢氧根, 所以阳极附近 pH 减小, D 错误。

探究 3 燃料电池

1. 氢氧燃料电池

工作原理示意图		
电解质溶液	稀 H_2SO_4	KOH 溶液
负极反应	$2\text{H}_2 - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+$	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O}$
正极反应	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$
总反应	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	

2. 燃料电池的优点

(1) 将化学能转化为电能的转化率高 (超过 80%), 大大提高了能源的利用率。

(2) 排放污染物少甚至零排放。

【例 3】科技工作者制造了一种甲烷燃料电池, 一个电极通入空气, 另一个电极通入甲烷, 电解质是掺杂了 Y_2O_3 的 ZrO_2 晶体, 它在高温下能传导 O^{2-} 。以下判断错误的是 ()

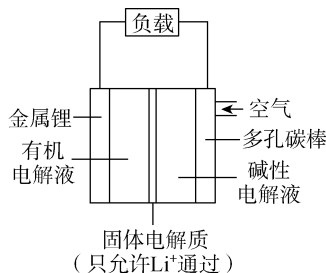
- A. 电池正极发生的反应为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$
B. 电池负极发生的反应为 $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} - 8\text{e}^- = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
C. 固体电解质里的 O^{2-} 的移动方向: 由正极移向负极
D. 向外电路释放电子的电极: 正极 (即电子由正极流向负极)

【答案】D

【解析】因为放电时, 电池正极发生还原反应, 元素化合价降低, 负极发生氧化反应, 元素化合价升高, 所以正极反应式是 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$, 负极反应式是 $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} - 8\text{e}^- = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 故 A、B 正确; 由上述电池的正、负极反应式可以看出, 正极反应源源不断地产生 O^{2-} , 而负极反应持续不断地消耗 O^{2-} , 故电池内 O^{2-} 的移动方向是由正极移向负极, 故 C 正确; 电池的负极发生氧化反应, 失去电子, 故外电路中电子由负极流向正极, 故 D 错误。

点睛 (1) 燃料电池中通入 O_2 的一极为正极, 通入可燃物的一极为负极。(2) 书写燃料电池的电极反应时, 要注意溶液的酸碱性, 介质的酸碱性对电极反应和总反应都会产生影响。

【变式训练 3】锂空气电池作为新一代大容量电池而备受瞩目, 其工作原理如图所示。下列有关锂空气电池的说法不正确的是 (D)



A. 随着电极反应的不断进行, 正极附近的电解液 pH 不断升高

B. 若把碱性电解液换成固体氧化物电解质, 则正极会因为生成 Li_2O 而引起碳孔堵塞, 不利于正极空气的吸附

C. 放电时, 当有 22.4 L O_2 (标准状况下) 被还原时, 溶液中有 4 mol Li^+ 从左槽移动到右槽

D. 锂空气电池又称作“锂燃料电池”, 其总反应方程式为 $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$

【解析】A. 正极为多孔碳棒电极, 电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$, 随着反应的进行, 正极附近 $c(\text{OH}^-)$ 不断增大, 电解液 pH 不断升高, A 正确; B. 若把碱性电解液换成固体氧化物电解质, 则正极反应 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$ 产生的 O^{2-} 与负极迁移的 Li^+ 生成 Li_2O 堵塞碳棒表面孔隙, 使碳棒的吸附能力减弱, 不利于空气的吸附, B 正确; C. 放电时, 当有 22.4 L O_2 (标准状况下) 被还原时, 生成 4 mol OH^- , 为保持电解质的

电性平衡,左槽有 4 mol Li^+ 移到右槽,C 正确;D. 锂空气电池工作时,负极反应式为 $4\text{Li} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{Li}^+$,正极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$,其总反应方程式为 $4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{LiOH}$,D 不正确。

随堂小练

1. 下列化学电池属于高效、环境友好电池的是 (C)

- A. 镍镉电池 B. 锌锰电池
C. 氢氧燃料电池 D. 铅酸蓄电池

【解析】化学电池属于高效、环境友好电池,说明该电池中没有对环境有污染的物质,且其生成物中也没有对环境有污染的物质。A. 镍镉电池中含有镍、镉重金属,对环境有污染,不选 A;B. 锌锰电池中含有锌、锰元素,对环境有污染,不选 B;C. 氢氧燃料电池最终生成水,水对环境无污染,选 C;D. 铅酸蓄电池中含有重金属铅,对环境有污染,不选 D。

2. 下列说法正确的是 (A)

- A. 铅酸蓄电池放电时,正极与负极质量均增加
B. 手机、电脑中使用的锂电池属于一次电池
C. 二次电池充电时,正极与外接电源的负极相连
D. 燃料电池工作时,燃料在电池中燃烧,热能转化为电能

【解析】A. 铅酸蓄电池放电时,正极二氧化铅转化为硫酸铅,负极铅转化为硫酸铅,电极质量均增加,A 正确;B. 手机、电脑中使用的锂电池是可以连续充放电的电池,属于二次电池,B 错误;C. 二次电池充电时,正极与外接电源的正极相连,负极与外接电源的负极相连,C 错误;D. 燃料电池工作时,化学能转化为电能,且燃料和助燃剂是分开的,燃料在电池中并不燃烧,D 错误。

3. 某蓄电池放电、充电时反应为 $\text{Fe} + \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}}$

$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。下列推断不正确的是 (D)

- A. 放电时,负极附近 pH 减小
B. 充电时,阳极的电极反应式是 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
C. 该蓄电池的电极一定浸在某种碱性电解质溶液中
D. 充电时,原 Fe 极板连接电源正极

【解析】该蓄电池放电时,负极的电极反应式为 $\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$,正极的电极反应式为 $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$;充电时,阳极、阴极反应式与正极、负极电极反应式相反,据此分析。A. 根据电池反应式可知,放电时,Fe 作负极,电极反应式为 $\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$,负极消耗了氢氧根离子,负极附近 pH 减小,A 正确;B. 充电时阳极的电极反应与放电时正极的电极反应相反,放电时正极的电极反应式为 $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$

$2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$,则充电时阳极的电极反应式是 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$,B 正确;C. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 能溶于酸性溶液,要生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,电解质溶液必须是碱性溶液,该蓄电池的电极一定浸在某种碱性电解质溶液中,C 正确;D. 放电时,铁作负极,发生氧化反应,充电时,发生电极反应: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$,故原 Fe 极板连接电源负极,D 错误。

4. 下列电池工作时, O_2 在正极放电的是 (B)

			
A. 碱性锌锰电池	B. 氢氧燃料电池	C. 铅酸蓄电池	D. 镍镉电池

【解析】氢氧燃料电池工作时, H_2 在负极发生氧化反应, O_2 在正极发生还原反应。

5. (1) 肼(N_2H_4) 又称联氨,在常温下是一种可燃性的液体,可用作火箭燃料。已知在 101 kPa 和 25 °C 时,32.0 g N_2H_4 在氧气中完全燃烧生成氮气和 H_2O ,放出热量 624 kJ, N_2H_4 完全燃烧的热化学方程式是 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -624 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 肼—空气燃料电池是一种碱性燃料电池,电解质溶液是 20%~30% 的 KOH 溶液。肼—空气燃料电池放电时:

正极的电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$;

负极的电极反应式为 $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow$ 。

【解析】(1) 在 101 kPa 和 25 °C 时,32.0 g N_2H_4 在氧气中完全燃烧生成氮气和 H_2O ,放出热量 624 kJ, N_2H_4 的相对分子质量为 32,则 N_2H_4 完全燃烧的热化学方程式是 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -624 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(2) 肼—空气燃料电池是一种碱性燃料电池,该电池的正极为氧气放电,溶液为碱性环境,则电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$;负极为肼放电,反应生成水和氮气,其电极反应式为 $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow$ 。

温馨提示:请自主完成课后作业(二十二)

课后作业·单独成册

第二节 电解池

第1课时 电解原理

自主预习

知新导学

1. 电解

(1) 电解池: 把 电能 直接转化为 化学能 的装置。

(2) 电解: 使电流通过 电解质溶液 (或熔融电解质) 而在阳极、阴极引起 氧化还原反应 的过程。

2. 电解氯化铜溶液

(1) 现象: 与负极相连的石墨棒上逐渐覆盖了一层 红色的铜, 与正极相连的石墨棒上有 气泡 产生, 气体能使湿润的碘化钾淀粉试纸 变成蓝色, 推测是 氯气。

(2) 分析: 通电时, 阴离子(Cl^-)向 阳极 (与直流电源的正极相连) 迁移, 在 阳极 上失电子发生 氧化 反应; 阳离子(Cu^{2+})向 阴极 (与直流电源的负极相连) 迁移, 在 阴极 上得电子发生 还原 反应。这个过程叫 放电。

(3) 电极反应

阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ (氧化 反应)。

阴极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ (还原 反应)。

总反应: $\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。



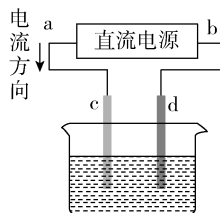
小试牛刀

1. 下列关于电解的说法不正确的是 (C)

- A. 电解是将电能转化为化学能的过程
B. 电解池的阳极与电源的正极相连, 发生氧化反应
C. 电解时, 电子由电源负极流向阴极, 通过电解质溶液到达阳极
D. 许多在通常条件下不能发生的氧化还原反应, 可以通过电解实现

【解析】A. 把电能转化为化学能的装置是电解池, 所以电解是将电能转化为化学能的过程, A 正确; B. 电解池的阳极与电源的正极相连, 阳极上失去电子, 发生氧化反应, B 正确; C. 电子不进入电解质溶液, 电子从负极沿导线流向阴极、从阳极沿导线流向正极, C 错误; D. 电解可以将电能转化为化学能, 可以使通常条件下不能发生的氧化还原反应得以发生, 如以铜为阳极, 硫酸为电解质时, 可生成硫酸铜和氢气, D 正确。

2. 如图是电解 CuCl_2 溶液的装置, 其中 c、d 为石墨电极, 下列说法正确的是 (C)



- A. a 为负极
B. b 为阳极
C. c 电极上有氯气产生
D. d 电极上发生氧化反应

【解析】A. 有电流流出的电极是正极, a 为正极, A 错误; B. b 是负极, B 错误; C. c 与正极相连是阳极, 吸引阴离子, 使 Cl^- 变成氯气, C 正确; D. d 与负极相连是阴极, 阴极发生还原反应, D 错误。

3. 用惰性电极进行电解, 下列说法正确的是 (D)

- A. 电解稀硫酸时, 实质上是电解水, 故溶液 pH 不变
B. 电解稀 NaOH 溶液时, 要消耗 OH^- , 故溶液 pH 减小
C. 电解 Na_2SO_4 溶液时, 在阴极上和阳极上生成气体产物的物质的量之比为 1 : 2
D. 电解足量 CuCl_2 溶液时, 在阴极上和阳极上生成产物的物质的量之比为 1 : 1

【解析】A. 电解稀硫酸时, 实质上是电解水, 溶剂的质量减少, 溶质的质量不变, 所以溶液的浓度增大, 氢离子的浓度增大, 溶液的 pH 变小, A 错误; B. 电解稀氢氧化钠溶液时, 实质上是电解水, 溶剂的质量减少, 溶质的质量不变, 所以溶液的浓度增大, 氢氧根离子的浓度增大, 溶液的 pH 变大, B 错误; C. 电解硫酸钠溶液时, 实质上是电解水, 阴极上氢离子得电子生成氢气, 阳极上氢氧根离子失电子生成氧气, 根据得失电子守恒, 在阴极上和阳极上生成产物的物质的量之比为 2 : 1, C 错误; D. 电解氯化铜溶液时, 阴极上铜离子得电子生成铜, 阳极上氯离子失电子生成氯气, 根据得失电子守恒, 在阴极上和阳极上生成产物的物质的量之比为 1 : 1, D 正确。

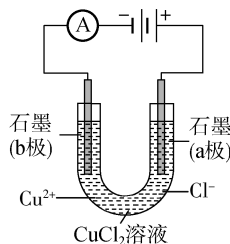
互动课堂



合作探究

探究 1 电解 CuCl_2 溶液的实验探究

1. 电解氯化铜溶液



实验现象	实验结论
电流表指针发生偏转	说明电解质溶液在导电, 形成闭合回路
与直流电源负极相连的 b 极上逐渐覆盖了一层红色的铜	析出金属铜
与直流电源正极相连的 a 极上有刺激性气味的气体产生, 该气体能使湿润的碘化钾淀粉试纸变蓝	产生了氯气

2. 实验原理分析

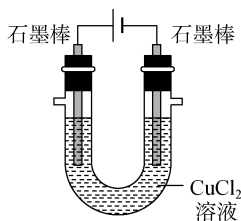
(1) 氯化铜溶液中的电离过程有 $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ；溶液中存在的离子有 Cu^{2+} 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- ，通电前，这些离子在溶液中作自由运动。

(2) 通电时，在电场的作用下，溶液中的离子作定向运动，即 Cl^- 、 OH^- 趋向 a 极， Cu^{2+} 、 H^+ 趋向 b 极。

(3) a 极电极反应式是 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ ，b 极电极反应式是 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ ，总反应式是 $\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。

(4) 结论：电解质溶液的导电过程，就是电解质溶液的电解过程。

【例 1】下列关于电解 CuCl_2 溶液(如图所示)的说法中，不正确的是 ()



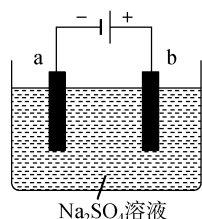
- A. 阴极石墨棒上有红色的铜附着
- B. 阳极电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$
- C. 电解过程中， Cl^- 和 OH^- 向阳极移动
- D. 总反应式为 $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

【答案】D

【解析】电解 CuCl_2 溶液时，总反应式为 $\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{Cu}$ 。电解池中，阳极上发生氧化反应，是氯离子失去电子的氧化反应， $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ ；阴极上发生还原反应，电极反应式为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 。溶液中 Cu^{2+} 向阴极移动， Cl^- 和 OH^- 向阳极移动，据此解题。A. 根据题干分析，阴极石墨棒上有红色的铜附着，A 正确；B. 根据题干分析，阳极电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ ，B 正确；C. 根据题干分析，电解过程中， Cl^- 和 OH^- 向阳极移动，C 正确；D. 根据题干分析，总反应式为 $\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{Cu}$ ，D 错误。

【点睛】电解质溶液通电电解时，在外电路中有电子通过，而在电解质溶液中则是依靠离子定向移动形成的电流，即电子不下水，离子不上岸。

【变式训练 1】下图为直流电源电解稀 Na_2SO_4 水溶液的装置。通电后在石墨电极 a 和 b 附近分别滴加几滴酚酞溶液。下列实验现象描述正确的是 (A)



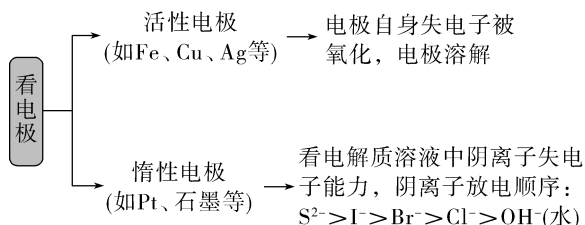
- A. a 电极附近呈红色，b 电极附近呈无色
- B. 溶液阴离子向 a 电极移动，阳离子向 b 电极移动
- C. 一电极逸出无味的气体，另一电极逸出有刺激性气味的气体
- D. 电路中有 0.2 mol 电子转移时，b 电极上有 1.12 L 气体产生

【解析】该装置有外接电源，属于电解池装置，溶液中含有的离子是 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 OH^- 。A. 根据电解原理，b 极为阳极，电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ ，b 极附近溶液呈无色，a 极为阴极，电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ ，a 电极附近呈红色，A 正确；B. 根据电解原理，阴离子向阳极移动，即向 b 极移动，阳离子向阴极移动，即向 a 极移动，B 错误；C. a、b 两极产生的气体为 H_2 、 O_2 ，两种气体均为无色、无味气体，C 错误；D. 题中没有说明条件是标准状况，因此无法计算气体的体积，D 错误。

探究 2 电解的规律

1. 电极反应规律

(1) 阳极



(2) 阴极：无论是惰性电极还是活性电极都不参与电极反应，直接根据电解质溶液中阳离子放电顺序判断。

阳离子放电顺序： $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$ (酸) $> \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \dots$

2. 酸、碱、盐溶液的电解规律(惰性电极)

(1) 电解水型

电解质	H_2SO_4	NaOH	Na_2SO_4
阳极反应式	$4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$		
阴极反应式	$4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2 \uparrow$		
pH 变化	减小	增大	不变
复原措施	加入 H_2O		

(2) 电解电解质型

电解质	HCl	CuCl_2
阳极反应式	$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$	
阴极反应式	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$
pH 变化	增大	—
复原措施	通入 HCl	加入 $\text{CuCl}_2(\text{s})$

(3) 电解电解质和水型

电解质	NaCl	CuSO_4
阳极反应式	$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$	$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$
阴极反应式	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- = 2\text{Cu}$
pH 变化	增大	减小
复原措施	通入 HCl	加入 CuO 或 CuCO_3

【例 2】等物质的量的 BaCl_2 、 K_2SO_4 和 AgNO_3 溶于水形成混合溶液,用石墨电极电解此溶液,经过一段时间后,阴、阳两极收集到的气体体积之比为 3:2。下列说法正确的是 ()

- A. 阴极反应式为 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$
 B. 阳极始终发生反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$
 C. 向电解后溶液中通入适量的 HCl 可使溶液恢复到电解前的状态
 D. 两极共生成三种气体

【答案】D

【解析】等物质的量的 BaCl_2 、 K_2SO_4 和 AgNO_3 溶于水形成混合溶液,发生反应: $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ 、 $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$,混合后溶液中的溶质为等物质的量的氯化钾、硝酸钾。用石墨电极电解此溶液,阳极首先是氯离子失电子发生氧化反应,电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,然后是氢氧根离子放电,电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$;阴极发生还原反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$,结合电子转移计算,一段时间后,阴、阳两极产生的气体的体积之比为 3:2,说明阳极生成氯气、氧气,阴极生成氢气。A. 阴极发生还原反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$,A 错误;B. 若阳极始终发生反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,阴、阳两极产生的气体的体积之比应为 1:1,与题意不符,B 错误;C. 电解的本质为电解氯化氢、水,仅向电解后的溶液中通入适量的 HCl 气体,不能使溶液恢复到电解前的状态,C 错误;D. 用石墨电极电解此溶液,阳极首先是氯离子失电子发生氧化反应,电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,然后是氢氧根离子放电,电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$,阴极发生还原反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$,一段时间后,阴、阳两极产生的气体的体积之比为 3:2,说明阳极生成氯气、氧气,阴极生成氢气,D 正确。

【点睛】分析电解问题的基本方法思路

(1)通电前:电解质溶液中含有哪些阴、阳离子(包括水电离出的 H^+ 和 OH^-)。

(2)通电时:阴离子移向阳极,阳离子移向阴极,结合放电顺序分析谁优先放电(注意活泼金属作阳极时优先放电)。

(3)正确书写电极反应式,要注意原子数、电荷数是否守恒。

(4)能结合题目要求分析电解时的各种变化情况,如两极现象、水的电离平衡移动、离子浓度的变化、pH 变化等。

【变式训练 2】以石墨作电极,电解下列物质的水溶液,溶液的 pH 一定保持不变的是 ()

- A. H_2SO_4 B. NaOH
 C. NaCl D. K_2SO_4

【解析】电解时,根据溶液中离子放电顺序判断电解后溶液中氢离子浓度和氢氧根离子浓度的相对大小如何改变,如果电解后溶液中氢离子浓度大于氢氧根离子浓度,溶液呈酸性,如果氢氧根离子浓度大于氢离子浓度,溶液呈碱性,如果两者相等则溶液呈中性。A. 电解 H_2SO_4 ,溶液中氢离子、氢氧根离子放电,相当于电解水,导致溶液中 H_2SO_4 的浓度增大,溶液的 pH 减小,A 错误;B. 电解 NaOH ,溶液中氢离子、氢氧根离子放电,相当于电解水,导致溶液中氢氧化钠的浓度增大,溶液的 pH 增大,B 错误;C. 电解 NaCl ,溶液中氢离子、氯离子放电,所

以溶液中氢离子浓度逐渐减小, OH^- 浓度增大,pH 逐渐变大,C 错误;D. 电解 K_2SO_4 ,溶液中氢离子、氢氧根离子放电,相当于电解水,导致溶液中硫酸钾的浓度增大,但溶液中氢离子和氢氧根离子的浓度不变,所以溶液的 pH 保持不变,D 正确。

随堂小练

1. 电解池的阳极电极材料一定 ()

- A. 发生氧化反应 B. 与电源正极相连
 C. 是铂电极 D. 失电子

【解析】A. 电解池中,阳极上失电子,发生氧化反应,阳极是惰性电极时,则是电解质溶液中的离子失电子发生氧化反应,而不是电极材料,A 错误;B. 电解池中,阳极与电源正极相连,B 正确;C. 阳极材料必须是导电的物质,可以是活性电极,也可以是惰性电极,不一定是 Pt,C 错误;D. 电解池中,阳极材料若为活泼金属,则阳极材料将直接失去电子发生氧化反应,若为不活泼金属或碳棒,则由电解质溶液中阴离子失电子,而不是电极材料,D 错误。

2. 以石墨为电极,电解 KI 溶液(含少量的酚酞和淀粉),下列说法错误的是 ()

- A. 阴极附近溶液呈红色 B. 阴极逸出气体
 C. 阴极附近溶液呈蓝色 D. 溶液的 pH 变大

【解析】A. 阴极是水中氢离子得到电子生成氢气,剩余氢氧根离子,因此阴极附近溶液呈红色,A 正确;B. 根据 A 分析可得阴极逸出氢气,B 正确;C. 根据 A 分析可得阴极附近逸出氢气,阳极是碘离子失去电子生成单质碘,阳极附近溶液呈蓝色,C 错误;D. 电解 KI 溶液是放氢生碱型,因此溶液的 pH 变大,D 正确。

3. 用惰性电极分别电解下列各电解质的水溶液,一段时间后(设电解质足量),向电解后的溶液中加入适量原电解质,可以使溶液恢复到电解前的浓度的是 ()

- A. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ B. K_2SO_4
 C. CuCl_2 D. NaOH

【解析】A. 电解 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液时,阳极是水电离出的 OH^- 失去电子生成 O_2 和 H_2O ,阴极是 Cu^{2+} 得到电子生成 Cu ,电解一段时间后,若要使溶液恢复到电解前的浓度,则需要补充 CuO 或 CuCO_3 ,不选 A;B. 电解 K_2SO_4 溶液的过程实质是电解水,电解一段时间后,若要使溶液恢复到电解前的浓度,则需要补充 H_2O ,不选 B;C. 电解 CuCl_2 溶液时,阳极是 Cl^- 失去电子生成 Cl_2 ,阴极是 Cu^{2+} 得到电子生成 Cu ,电解一段时间后,若要使溶液恢复到电解前的浓度,则需要补充 CuCl_2 ,选 C;D. 电解 NaOH 溶液的过程实质是电解水,电解一段时间后,若要使溶液恢复到电解前的浓度,则需要补充 H_2O ,不选 D。

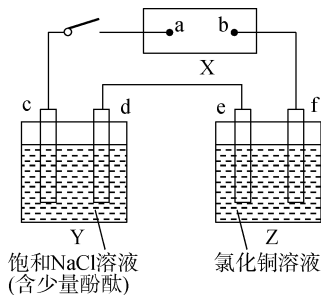
4. 下列有关电解池的说法正确的是 ()

- A. 电解任何物质,阳极上失电子数与阴极上得电子数相等
 B. 惰性电极电解 CuCl_2 溶液,阴极逸出的气体能使湿润的碘化钾淀粉试纸变蓝
 C. 电解池中,电子从电源的负极流向电解池的阳极
 D. 电解稀硫酸制 H_2 、 O_2 时,可用不活泼的铜作阳极

【解析】A. 根据得失电子守恒可知,电解任何物质,阳极上失电子数与阴极上得电子数相等,A 正确;B. 惰性电极电解

CuCl_2 溶液, 阴极发生还原反应, 生成 H_2 , 不能使湿润的碘化钾淀粉试纸变蓝, B 不正确; C. 电解池中, 电子从电解池的阳极流向电源的正极, C 不正确; D. 若用 Cu 作阳极, 则阳极的电极反应式为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$, 不能产生 O_2 , D 不正确。

5. 如图 X 是直流电源。Y 槽中 c、d 为石墨棒, Z 槽中 e、f 是质量相同的铜棒。接通电路后, 发现 d 附近显红色。



(1) ①电源上 a 为 正 极。

②Z 槽中 f 为 阴 极。

(2) ①写出 Y 槽中反应的化学方程式: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。

②写出 Z 槽中 e 极上反应的电极反应式: $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ 。

【解析】X 为直流电源, Y 槽中 c、d 为石墨棒, Z 槽中 e、f 是质量相同的铜棒, 接通电路后发现 d 附近显红色, 则 d 极为电解池阴极, d 电极上氢离子放电生成氢气; c 为阳极, c 电极上氯离子放电; 则 a 是直流电源正极, b 是直流电源负极。

(1) ①由以上分析可知 a 为正极。

②Z 槽中 f 与电源负极相连为阴极。

(2) ①Y 槽中为惰性电极电解氯化钠溶液, 其总反应的化学

方程式为 $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。

②Z 槽中 e 极与电源正极相连为阳极, 其电极反应式为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ 。



温馨提示: 请自主完成课后作业(二十三)

课后作业 · 单独成册



第2课时 电解原理的应用

自主预习

知新导学

1. 电解饱和食盐水

(1) 烧碱、氯气都是重要的化工原料, 习惯上把电解饱和食盐水的工业生产叫做 氯碱工业。

(2) 电解饱和食盐水与电解氯化铜溶液的原理相似。通电前, 食盐水中的离子有 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 。通电时, 这些离子改作 定向 运动。在阳极, Cl^- 比 OH^- 容易失去电子, Cl^- 被氧化生成 氯气; 在阴极, H^+ 比 Na^+ 容易得到电子, H^+ 被还原生成 氢气。

(3) 电极反应

阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ (氧化 反应)。

阴极: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ (还原 反应)。

总反应: $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 。

2. 电镀

(1) 电镀是一种利用 电解 原理在某些金属表面镀上一薄层其他金属或 合金 的加工工艺。电镀的主要目的是使金属 增强抗腐蚀 能力, 增加表面硬度和美观程度。

(2) 电镀时, 通常把 待镀的金属制品 一端作阴极, 把 镀层金属 一端作阳极, 用 含有镀层金属离子的溶液 作电镀液。

3. 电冶金

(1) 金属冶炼的本质: 使矿石中的 金属离子 获得电子变成 金属单质 的过程。如 $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- = \text{M}$ 。

(2) 电解法可将通常 极难被还原 的活泼金属(如钠、钙、镁、铝等)从它们的化合物中还原出来。如电解熔融氯化钠可制取金属钠。

阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$;

阴极: $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$;

总反应: $2\text{NaCl}(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。



小试牛刀

1. 下列金属的冶炼中, 通常用电解法的是 (B)

- A. Cu B. Al
C. Fe D. Ag

【解析】A. 铜是不活泼金属元素, 工业上用热还原法制得, A 错误; B. 铝是活泼金属元素, 工业上用电解法制得, B 正确; C. 铁是较活泼金属元素, 工业上用热还原法制得, C 错误; D. 银是不活泼金属元素, 工业上用热分解法制得, D 错误。

2. 下列关于电解精炼铜与电镀的说法正确的是 (C)

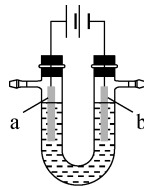
- A. 电解精炼铜时, 将电能转化为化学能, 电路中每通过 2 mol e^- , 阳极溶解 64 g 铜
B. 可从阳极泥中提取金、银、锌等金属

C. 在铁制器皿上镀铝, 熔融氧化铝作电解质, 铁制器皿作阴极, 铝棒作阳极

D. 电镀过程中电镀液需要不断更换

【解析】A. 电解精炼铜时, 阳极为粗铜, 其中的铁、锌等杂质金属也会失去电子, 因此通过 2 mol e^- , 阳极溶解铜的质量不一定为 64 g , A 错误; B. 电解精炼铜时, 粗铜作阳极, 其中的铁、锌等杂质金属也会失去电子, 不活泼的金属沉淀下来成为阳极泥, 故只可以从阳极泥中提取金、银等比铜更不活泼的金属, B 错误; C. 在铁制器皿上镀铝, 铁制器皿放在阴极, 铝作阳极, 熔融氧化铝作电解质, C 正确; D. 电镀过程中电镀液的浓度几乎不变, 因此不需要经常更换电镀液, D 错误。

3. 如图是电解饱和食盐水的装置, a 为石墨电极, b 为 Fe 电极。下列判断正确的是 (D)



- A. a 为正极, b 为负极 B. a 电极上有氢气放出
C. b 电极上有氯气放出 D. b 电极附近溶液显碱性

【解析】A. 根据图像可知, a 作阳极、b 作阴极, A 错误; B. a 电极上氯离子放电生成氯气, 所以有氯气生成, B 错误; C. b 电极上氢离子得电子, 发生还原反应而生成氢气, C 错误; D. b 电极上氢离子放电生成氢气, 同时电极附近有氢氧根离子生成, 导致溶液呈碱性, D 正确。

互动课堂



合作探究

探究 1 氯碱工业

1. 氯碱工业

(1) 电极反应式(注明反应类型)

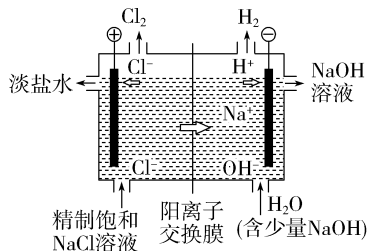
阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ (氧化反应);

阴极: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ (还原反应)。

(2) 总反应离子方程式: $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{OH}^- + \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$ 。

(3) 离子交换膜电解槽

① 离子交换膜法电解饱和食盐水的原理示意图



②阳离子交换膜的作用:只允许 Na^+ 等阳离子通过,不允许 Cl^- 、 OH^- 等阴离子及气体分子通过,可以防止阴极产生的氢气与阳极产生的氯气混合而发生爆炸,也能避免氯气与阴极产生的氢氧化钠反应而影响氢氧化钠的产量和纯度。

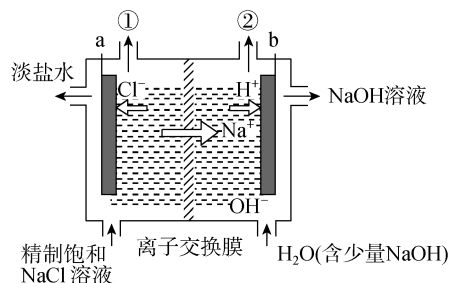
2. 氯碱工业产品及其应用

(1)氯碱工业产品主要有 NaOH 、 Cl_2 、 H_2 、盐酸、含氯漂白剂。

(2)以电解饱和食盐水为原理的氯碱工业产品在有机合成、造纸、玻璃、肥皂、纺织、印染、农药、金属冶炼等领域中有广泛应用。

【例1】如图是氯碱工业的装置示意图,下列说法正确的是

()



- A. 该装置将化学能转化为电能
B. 电极 a 是装置的负极,电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$
C. 装置中离子交换膜是阳离子交换膜
D. 每转移 1 mol 电子,出口②处可以收集到 11.2 L 的氢气

【答案】C

【解析】A. 氯碱工业的装置是电解饱和食盐水,是将电能转化为化学能的装置,属于电解池,A 错误;B. 根据图中离子的移动方向可知,电极 a 上氯离子放电,应该是电解池的阳极,B 错误;C. 离子交换膜有选择性,根据图示,阳极区要排出淡盐水,因此,离子交换膜只能是阳离子交换膜,不允许阴离子通过,C 正确;D. 没有指明是否为标准状况,无法计算放出气体的体积,D 错误。

点睛 电解过程的分析步骤

- (1)看电池(看所给的装置是电解池,还是电镀池);
- (2)分电极(与电源正极相连的为阳极,与电源负极相连的为阴极);
- (3)析溶液(分析电解质溶液中所含离子有哪些);
- (4)判流向(判断电子流动方向、离子移动方向);
- (5)断粒子(确定在两极上反应的各是什么粒子);
- (6)书极式(书写电极反应式,注意使两极得失电子守恒);
- (7)写方程(书写电解质电解的化学方程式或离子方程式)。

【变式训练1】利用阳离子交换膜电解槽电解饱和食盐水时,以下工艺不正确的是 (C)

- A. 用石墨作阳极
B. 用铁丝网作阴极
C. 饱和食盐水注入电解槽的阴极室
D. 电解前必须精制粗食盐水

【解析】电解食盐水时,石墨作阳极,发生氧化反应,氯离子失电子生成氯气,铁丝网作阴极,溶液中氢离子得到电子生成氢气,为防止阴极生成的氢氧根移动到阳极与氯气反应,所以采用阳离子交换膜。A. 电解饱和食盐水时阳极上氯离子放电生成氯气,所以要用惰性电极,如石墨,A 正确;B. 阴极上发生还原反应,金属单质可以导电但不能被还原,所以可用铁丝网作阴极,B 正确;C. 饱和食盐水中的氯离子要在阳极放电,该工艺采用阳离子交换膜,氯离子无法通过阳离子交换膜,所以只有将饱和食盐水注入阳极室氯离子才能在阳极反应,C 错误;D. 粗盐中含有杂质离子,为防止杂质离子放电产生杂质,需要对食盐进行精制,除去杂质后进行电解,D 正确。

探究2 电镀、电冶金

1. 电镀与电解精炼

	电镀铜	电解精炼铜
示意图		
电极材料	阳极:镀层金属铜 阴极:待镀金属铁	阳极:粗铜(含 Zn、Fe、Ni、Ag、Au 等杂质) 阴极:纯铜
电极反应	阳极: $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ 阴极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	阳极: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni} - 2\text{e}^- = \text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ 阴极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$
电解质溶液的浓度变化	CuSO_4 溶液的浓度不变	CuSO_4 溶液的浓度变小

注意:电解精炼铜时,粗铜中的 Ag、Au 等不反应,沉积在电解池底部形成阳极泥。

2. 电冶金:利用电解熔融盐或氧化物的方法来冶炼活泼金属 Na、Mg、Al 等。

	总反应化学方程式	阳极、阴极反应式
冶炼钠	$2\text{NaCl}(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$	阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ 阴极: $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Na}$
冶炼镁	$\text{MgCl}_2(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{Mg} + \text{Cl}_2 \uparrow$	阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ 阴极: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$
冶炼铝	$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{熔融}) \xrightarrow[\text{冰晶石}]{\text{电解}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2 \uparrow$	阳极: $6\text{O}^{2-} - 12\text{e}^- = 3\text{O}_2 \uparrow$ 阴极: $4\text{Al}^{3+} + 12\text{e}^- = 4\text{Al}$

注意:冶炼镁不可用 MgO 作原料;冶炼铝不可用 AlCl_3 作原料。

【例 2】若要在铁钉上镀铜,下列设计正确的是 ()

选项	接电源正极	接电源负极	电解质溶液
A	Cu	Fe	CuSO ₄ 溶液
B	Cu	Fe	FeSO ₄ 溶液
C	Fe	Cu	CuSO ₄ 溶液
D	Fe	Cu	FeSO ₄ 溶液

【答案】A

【解析】若要在铁钉上镀铜,铜为镀层金属,铁钉为镀件,因此镀件(铁钉)作阴极,镀层金属(铜)作阳极,电解液为镀层金属盐溶液即硫酸铜、硝酸铜、氯化铜等,连接电源正极的是阳极,连接电源负极的是阴极,A 符合题意。

【点睛】解答电解池问题时的注意事项

(1)电解或电镀时,电极质量减少的电极必为金属电极——阳极;电极质量增加的电极必为阴极,即溶液中的金属阳离子得电子变成金属吸附在阴极上。

(2)在电解原理的几个常见应用中,电镀铜和电解精炼铜比较相似,但注意区别:电镀铜过程中,溶液中离子浓度不变;电解精炼铜过程中,由于粗铜中含有 Zn、Fe、Ni 等活泼金属,反应过程中失去电子形成阳离子存在于溶液中,而阴极上只有 Cu²⁺ 被还原,所以溶液中的阳离子浓度会发生变化,同时阴、阳两极的质量的变化值也不相等。

【变式训练 2】关于电镀铜和电解精炼铜,下列说法中正确的是 ()

- A. 都用粗铜作阳极、纯铜作阴极
- B. 电解液的成分都保持不变
- C. 阳极反应都只有 $\text{Cu}-2\text{e}^{-}=\text{Cu}^{2+}$
- D. 阴极反应都只有 $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^{-}=\text{Cu}$

【解析】A 项,电镀铜时,纯铜作阳极、镀件作阴极;B 项,电解精炼铜时,反应后电解液中混有 Zn²⁺ 等;C 项,电解精炼铜时,因粗铜中含有比铜活泼的金属杂质(如锌),则阳极还会发生反应: $\text{Zn}-2\text{e}^{-}=\text{Zn}^{2+}$ 。

随堂小练

1. 下列关于铜电极的叙述,正确的是 ()

- A. 锌铜原电池中铜是负极
- B. 用电解法精炼粗铜时,纯铜作阳极
- C. 在镀件上电镀铜时可用金属铜作阳极
- D. 电解稀硫酸制 H₂、O₂ 时,铜作阳极

【解析】A. 锌铜原电池中,锌易失电子发生氧化反应,作负极,而铜作正极,A 错误;B. 用电解法精炼粗铜时,粗铜作阳极,纯铜作阴极,电解质为可溶性铜盐,B 错误;C. 电镀时,镀件作阴极,镀层作阳极,所以镀件上镀铜可用铜作阳极,C 正确;D. 电解稀硫酸制 H₂、O₂ 时,电极材料为惰性电极材料,如用活性电极作阳极,则不会在阳极生成氧气,D 错误。

2. 关于电解饱和食盐水,下列说法错误的是 ()

- A. 正极产物为氯气
- B. 阴极产物有氢气
- C. 此过程将电能转化为化学能
- D. 阴极产物有氢氧化钠

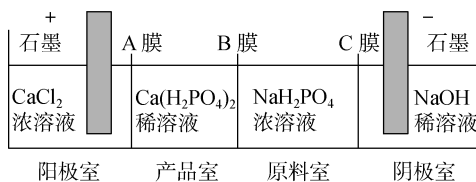
【解析】A. 电解池的电极是阴极和阳极,不是正极和负极,A 错误;B. 电解饱和食盐水,阴极产物有氢气,B 正确;C. 电解过程将电能转化为化学能,C 正确;D. 电解饱和食盐水,阴极产物有氢氧化钠,D 正确。

3. 下列有关铜片镀银的说法不正确的是 ()

- A. 阳极反应式为 $\text{Ag}-\text{e}^{-}=\text{Ag}^{+}$
- B. 铜片应与电源正极相连
- C. 电解液为 AgNO₃ 溶液
- D. 镀银过程中电能转化为化学能

【解析】A. 电镀时,镀层金属 Ag 作阳极,发生氧化反应: $\text{Ag}-\text{e}^{-}=\text{Ag}^{+}$, A 正确;B. 铜片是镀件,应与电源负极相连,作阴极,B 错误;C. 铜片镀银,电解质溶液应该是含有银离子的溶液,所以电解液为 AgNO₃ 溶液,C 正确;D. 镀银过程中,消耗电能,在阴、阳两极发生还原反应、氧化反应,因此实现了电能向化学能的转化,D 正确。

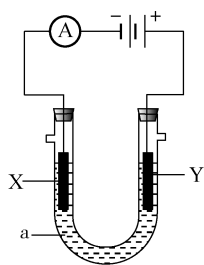
4. 利用电解法制备 Ca(H₂PO₄)₂ 并得到副产物 NaOH 和 Cl₂。下列说法正确的是 ()



- A. C 膜可以为质子交换膜
- B. 阴极室的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}^{-}=\text{O}_2\uparrow+4\text{H}^{+}$
- C. 可用铁电极替换阴极的石墨电极
- D. 每转移 2 mol e⁻, 阳极室溶液质量减少 71 g

【解析】A. 根据装置图各室的物质成分可知,产品 Ca(H₂PO₄)₂ 中的 Ca²⁺ 来源于阳极室, H₂PO₄⁻ 来源于原料室,为了使原料室中溶液保持电中性,原料室中 Na⁺ 移向阴极室,故 C 膜只能是阳离子交换膜,A 错误。B. 阴极发生还原反应,阴极室中为碱性溶液,不会产生 H⁺。阴极室的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^{-}=\text{H}_2\uparrow+2\text{OH}^{-}$, B 错误。C. 阴极发生还原反应,阴极电极不参与反应,故可用铁电极替换阴极的石墨电极,C 正确。D. 阳极电极反应式为 $2\text{Cl}^{-}-2\text{e}^{-}=\text{Cl}_2\uparrow$, 每转移 2 mol e⁻, 生成 1 mol Cl₂, 同时有 1 mol Ca²⁺ 移向产品室,因此阳极室溶液质量减少 111 g,D 错误。

5. 电解原理在化学工业中有广泛应用。如图表示一个电解池,装有电解液 a;X、Y 是两块电极板,通过导线与直流电源相连。请回答以下问题:



(1)若X、Y都是惰性电极，a是饱和NaCl溶液，实验开始时，同时在两边各滴入几滴酚酞溶液，则：

①电解池中X极上的电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 或 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 。

②Y电极上的电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ 。

③该反应的总反应方程式是 $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow + 2\text{NaOH}$ 。

(2)如要用电解方法精炼粗铜，电解液a选用 CuSO_4 溶液，则：

①X电极的材料是 纯铜。

②Y电极的材料是 粗铜。

(3)如要用电镀方法在铁上镀铜，电解液a选用 CuSO_4 溶液，则：

①X电极的材料是 铁，电极反应式是 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 。

②Y电极的材料是 铜，电极反应式是 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ 。

【解析】(1)若X、Y都是惰性电极，a是饱和NaCl溶液，X连接电源负极，为阴极，Y连接电源正极，为阳极。

①阴极发生还原反应，溶液中的氢离子发生得电子的还原反应，电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 或 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 。②阳极发生氧化反应，氯离子在阳极失去电子生成氯气，电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ 。③该反应的总反应方程式是 $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow + 2\text{NaOH}$ 。

(2)如要用电解方法精炼粗铜，电解液a选用 CuSO_4 溶液，粗铜作阳极，纯铜作阴极。

①X为阴极，则X电极材料为纯铜。②Y为阳极，则Y电极材料为粗铜。

(3)如要用电镀方法在铁上镀铜，电解液a选用 CuSO_4 溶液，铁为阴极、铜为阳极，阳极发生氧化反应，Cu失去电子生成 Cu^{2+} ；阴极上发生还原反应， Cu^{2+} 得电子生成Cu。

①X为阴极，则X电极材料为铁，电极反应式为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 。②Y为阳极，则Y电极材料是铜，电极反应式为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ 。



温馨提示：请自主完成课后作业(二十四)

课后作业·单独成册



第三节 金属的腐蚀与防护

自主预习

知新导学

1. 金属的腐蚀

(1)概念:金属或合金与周围的气体或液体发生氧化还原反应而引起损耗的现象。

(2)根据与金属接触的气体或液体的不同,金属腐蚀一般可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。

2. 钢铁的腐蚀

钢铁的电化学腐蚀分为析氢腐蚀和吸氧腐蚀。

3. 金属的防护

金属的防护主要是从金属、与金属接触的物质及两者反应的条件等方面来考虑的。

(1)改变金属材料的组成

在金属中添加其他金属或非金属可以制成性能优异的合金。如把镍、铬等加入普通钢中制成不锈钢产品;钛合金不仅具有优异的抗腐蚀性,还具有良好的生物相容性。

(2)在金属表面覆盖保护层

在金属表面覆盖致密的保护层,将金属制品与周围物质隔开是一种普遍采用的防护方法。如在钢铁制品的表面喷油漆、矿物性油脂或覆盖搪瓷、塑料等;用电镀等方法在钢铁表面镀上一层锌、锡、铬、镍等金属;另外利用化学方法、离子注入法、表面渗镀等方式在金属表面也可以形成稳定的钝化膜。

(3)电化学保护法

金属在发生电化学腐蚀时,总是作为原电池负极(阳极)的金属被腐蚀,作为正极(阴极)的金属不被腐蚀。如果能使被保护的金属成为阴极,则该金属就不易被腐蚀。要达到这个目的,通常可采用两种阴极保护法:牺牲阳极法、外加电流法。



小试牛刀

1. 下列说法正确的是 (D)

- A. 利用原电池原理可以使许多不能自发进行的反应顺利进行
- B. 原电池中,电子不能在电解质溶液中流动,但可以在盐桥中流动
- C. 钢铁的吸氧腐蚀、印刷电路的制作均属于电化学腐蚀
- D. 外加电流法可防止土壤、海水中的金属设备发生腐蚀

【解析】A. 原电池反应一定是自发进行的氧化还原反应,故利用原电池原理不能使不能自发进行的反应顺利进行,A错误;B. 原电池中,电子既不能在电解质溶液中流动,也不可以在盐桥中流动,只能在导线中流动,B错误;C. 钢铁的吸氧腐蚀是电化学腐蚀,印刷电路的制作原理为 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} =$

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$,不属于电化学腐蚀,C错误;D. 连接外接电源和惰性辅助阳极,使金属设备作电解池的阴极而受到保护,故外加电流法可防止土壤、海水中的金属设备发生腐蚀,D正确。

2. 下列有关金属的腐蚀和防护的说法正确的是 (C)

- A. 当镀锡铁皮的镀层破损时,铁的腐蚀速率减慢
- B. 钢铁因含杂质而容易发生电化学腐蚀,所以合金都不耐腐蚀
- C. 石油管道常常通过连接一块锌块以达到防腐的作用
- D. 将青铜器放在银质托盘上可以避免铜绿的生成

【解析】A. 镀层破损后,镀锡铁皮中,金属铁为负极,易被腐蚀,所以镀锡铁皮中铁的腐蚀速率更快,A错误;B. 不锈钢和铝合金等耐腐蚀,所以合金也可能耐腐蚀,B错误;C. 地下钢铁管道用导线连接着锌块,则构成的原电池中,锌为负极,保护铁管,C正确;D. 将青铜器放在银质托盘上,形成原电池,铜比银活泼,作负极被腐蚀,D错误。

3. 为了防止铁制品受腐蚀,下列采取的措施中,错误的是 (C)

- A. 保持铁制品表面的洁净和干燥
- B. 在铁制品表面涂上油
- C. 把铁制品浸在水里使它与空气隔绝
- D. 电镀

【解析】A. 保持铁制品表面的洁净和干燥,减少了铁制品与水的接触,使其不容易被腐蚀,A正确;B. 在铁制品表面涂油,隔绝了空气,有效防止铁制品受腐蚀,B正确;C. 水中含有少量氧气,铁制品在水里会受到腐蚀,C错误;D. 电镀如在铁上镀锌,锌的表面会生成一层致密的氧化物保护膜,阻止铁与氧气的接触,防止铁的锈蚀,D正确。

互动课堂



合作探究

探究1 金属的腐蚀

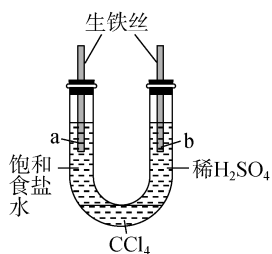
1. 化学腐蚀与电化学腐蚀

类型	化学腐蚀	电化学腐蚀
条件	金属跟非金属单质直接接触	不纯金属或合金跟电解质溶液接触
现象	无电流产生	有微弱电流产生
本质	金属被氧化	较活泼金属被氧化
联系	两者往往同时发生,电化学腐蚀更普遍	

2. 析氢腐蚀与吸氧腐蚀(钢铁的腐蚀)

类别	析氢腐蚀	吸氧腐蚀
示意图		
条件	水膜酸性较强	水膜酸性很弱或呈中性
负极反应	$\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	
正极反应	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$
总反应	$\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$	$2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$
后续反应	—	最终生成铁锈(主要成分为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 反应如下: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$, $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + (3-x)\text{H}_2\text{O}$
联系	通常两种腐蚀同时存在, 金属的腐蚀以吸氧腐蚀为主, 吸氧腐蚀比析氢腐蚀普遍	

【例1】利用如图装置进行实验, 开始时, a、b 两处液面相平, 密封好, 放置一段时间。下列说法不正确的是 ()



- A. a 管发生吸氧腐蚀, b 管发生析氢腐蚀
 B. 一段时间后, a 管液面高于 b 管液面
 C. a 处溶液的 pH 增大, b 处溶液的 pH 减小
 D. a、b 两处具有相同的电极反应式: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

【答案】C

【解析】A. a 管内是中性溶液, 所以发生吸氧腐蚀, b 管内是酸性溶液, 发生析氢腐蚀, A 正确; B. 发生吸氧腐蚀时, 氧气和水反应导致气体压强减小, 发生析氢腐蚀时, 生成氢气导致气体压强增大, 所以右边的液体向左边移动, 一段时间后, a 管液面高于 b 管液面, B 正确; C. a 处铁失电子生成亚铁离子, 氧气得电子和水反应生成氢氧根离子, 亚铁离子和氢氧根离子反应生成氢氧化亚铁沉淀, 所以 a 处 pH 不变; b 处溶液变成硫酸

亚铁溶液, 溶液的 pH 变大, C 错误; D. a、b 两处构成的原电池中, 铁都作负极, 因此 a、b 两处具有相同的电极反应式: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, D 正确。

【点睛】分析金属腐蚀时的注意事项

- (1) 化学腐蚀和电化学腐蚀往往同时发生, 只是电化学腐蚀比化学腐蚀更普遍, 危害更大。
- (2) 金属是发生析氢腐蚀还是吸氧腐蚀, 取决于金属表面电解质溶液的酸碱性, 实际情况中以吸氧腐蚀为主。
- (3) 钢铁发生析氢腐蚀或吸氧腐蚀时, 负极均是 Fe 失电子生成 Fe^{2+} , 而非 Fe^{3+} 。
- (4) 一般情况下, 只有在金属活动性顺序中排在氢之前的金属才有可能发生析氢腐蚀。

【变式训练1】钢铁在中性条件下发生电化学腐蚀时, 正极的电极反应式为 (B)

- A. $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$
 B. $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$
 C. $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$
 D. $\text{Fe} - 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$

【解析】钢铁在中性条件下发生电化学腐蚀时, 正极上氧气得电子生成 OH^- , 正极的电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$, 答案选 B。

探究2 金属的防护



1. 物理保护法

- (1) 在钢铁表面喷矿物性油脂、油漆或覆盖搪瓷、塑料等物质。
- (2) 用电镀的方法, 在钢铁制品表面镀上一层不易被腐蚀的金属, 如锌、锡、铬、镍等。
- (3) 工业上常利用一些溶液的氧化作用, 在机器零件、精密仪器、枪炮等钢铁制件的表面形成一层致密的黑色的四氧化三铁薄膜。
- (4) 把铬、镍等加入普通钢里制成不锈钢, 就大大地增加了钢铁对各种侵蚀的抵抗力。

2. 电化学保护法

(1) 牺牲阳极法与外加电流法的比较

	牺牲阳极法	外加电流法
示意图		
原理	原电池	电解池
被保护对象	钢闸门	钢闸门
辅助阳极	活泼性比铁强, 阳极本身发生氧化反应	惰性电极, 阴离子在其表面失电子发生氧化反应

(2) 牺牲阳极法的实验探究

Fe^{2+} 的检验方法: Fe^{2+} 与黄色 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (铁氰化钾) 溶液反应生成特征蓝色沉淀 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

实验 现象	实验 装置	按如图所示连接好装置,过一段时间,用胶头滴管从 Fe 电极区域取少量溶液于试管中,再向试管中滴入 2 滴 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液
	电流表	指针发生偏转
	阴极	有气泡产生,电极反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$; 试管中溶液未生成蓝色沉淀
	阳极	锌棒溶解变细,电极反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$

3. 金属腐蚀快慢的判断方法

(1) 在同一种电解质溶液中: 电解原理引起的腐蚀 > 原电池原理引起的腐蚀 > 化学腐蚀 > 有防护措施的腐蚀。

(2) 在不同介质中: 强电解质溶液中的腐蚀 > 弱电解质溶液中的腐蚀 > 非电解质溶液中的腐蚀。

(3) 对同一种电解质溶液来说, 电解质溶液浓度越大, 金属腐蚀越快。

【例 2】生活和生产中人们采用多种方法防止金属腐蚀, 其中保护轮船外壳的常用方法是 ()

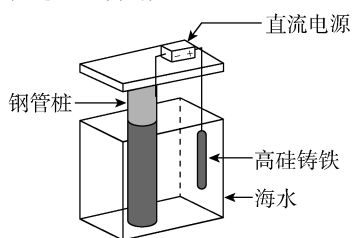
- A. 涂保护层
- B. 改变金属结构
- C. 牺牲阳极法
- D. 外加电流法

【答案】C

【解析】保护轮船外壳的常用方法是在船壳上镶入一些活泼金属如锌块, 锌块作负极, 与船体、电解质溶液构成原电池, 船体作原电池的正极, 被保护, 该方法利用的是牺牲阳极法, C 符合题意。

【点睛】采用活泼金属作负极, 正极上是氧气或 H^+ 的还原反应, 正极的金属不会参与化学反应, 从而被保护, 这种金属的保护方法称为牺牲阳极法。外加电流法防护金属的原理: 向被腐蚀金属结构物表面施加一个外加电流, 被保护结构物成为阴极, 从而使得金属腐蚀发生时的电子迁移得到抑制, 避免或减弱腐蚀的发生。

【变式训练 2】支撑海港码头基础的钢管桩, 常用外加电流法进行防腐, 工作原理如图所示, 其中高硅铸铁为惰性辅助阳极。下列有关表述不正确的是 ()



- A. 通电后外电路电子被强制从高硅铸铁流向钢管桩
- B. 通入保护电流使钢管桩表面腐蚀电流接近于零
- C. 通入的保护电流应该根据环境条件变化进行调整
- D. 高硅铸铁的作用是作为损耗阳极的材料和传递电流

【解析】A. 通电后, 惰性高硅铸铁作阳极, 海水中的氯离子等在阳极失电子发生氧化反应, 电子经导线流向电源正极, 再从电源负极流出经导线流向钢管桩, A 正确; B. 被保护的钢管桩应作为阴极, 从而使得金属腐蚀发生的电子迁移得到抑制, 使钢管桩表面腐蚀电流接近于零, 避免或减弱电化学腐蚀的发生, B 正确; C. 在保护过程中要使被保护金属结构电位低于周围环境, 则通入的保护电流应该根据环境条件变化进行调整, C 正确; D. 高硅铸铁为惰性辅助阳极, 所以高硅铸铁不损耗, D 错误。

随堂小练

1. 以下现象与电化学腐蚀无关的是 ()

- A. 生铁比纯铁容易生锈
- B. 黄铜(铜锌合金)制作的铜锣不易产生铜绿
- C. 铁质器件附有铜质配件, 在接触处易生铁锈
- D. 银质物品久置表面变暗

【解析】A. 生铁里面含碳, 与铁形成原电池, 铁作负极更易生锈, A 不符合题意; B. 黄铜中铜锌形成原电池, 铜作正极, 故不易产生铜绿, B 不符合题意; C. 铁质器件附有铜质配件, 形成原电池, 铁作负极更易生锈, C 不符合题意; D. 银质物品久置表面变暗, 是因为被空气氧化, 与电化学腐蚀无关, D 符合题意。

2. 下列有关说法正确的是 ()

- A. 纯银器表面在空气中因电化学腐蚀渐渐变暗
- B. 在海轮外壳连接锌块保护外壳不受腐蚀是采用了牺牲阳极法
- C. 可将地下输油钢管与外加直流电源的正极相连以保护它不受腐蚀
- D. 当镀锡铁制品的镀层破损时, 镀层仍能对铁制品起保护作用

【解析】A. 金属不纯的时候发生电化学腐蚀, 纯银器主要发生化学腐蚀, A 错误。B. 在海轮外壳连接锌块, 锌作负极, 保护外壳不被腐蚀, 是采用了牺牲阳极法, B 正确。C. 防止金属腐蚀, 应该连接电源的负极, 连接正极, 会加剧腐蚀, C 错误。D. 铁比锡活泼, 当镀锡铁制品的镀层破损时, 铁易被腐蚀, D 错误。

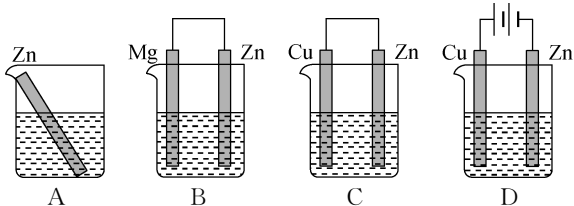
3. 下列关于金属的腐蚀及防腐的说法错误的是 ()

- A. 马口铁(镀锡铁)镀层破损, 铁的腐蚀速率加快
- B. 为了防止钢铁设备腐蚀, 利用外加电流法, 应另附加一惰性电极, 惰性电极作阴极
- C. 可以采用改变金属组成或结构的方法防止金属腐蚀
- D. 为保护海轮的船壳, 利用牺牲阳极法, 常在船壳上镶入锌块

【解析】A. 铁比锡活泼, 马口铁(镀锡铁)的表面一旦破损, 构成原电池, Fe 为负极, 则铁的腐蚀速率加快, A 不符合题意; B. 电解池中, 阳极被腐蚀, 阴极被保护, 故应将钢铁设备作阴极, 惰性电极作阳极, B 符合题意; C. 将金属制成合金, 即改变金属的组成和结构, 能起到很好的防止腐蚀的作用,

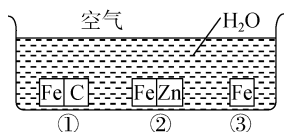
C不符合题意;D. 海轮外壳镶嵌锌块,此时铁作为原电池的正极而被保护,不易腐蚀,是采用了牺牲阳极法,D不符合题意。

4. 四块相同的锌片分别放置在下列四个装置中(烧杯中均盛有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液),则锌片腐蚀最快的是 (C)



【解析】金属作为原电池负极或电解池阳极时,腐蚀速度加快,作为原电池正极或电解池阴极时,金属被保护起来,基本不会生锈。根据金属活动性顺序,镁的金属性大于锌,锌的金属性大于铜,故形成原电池时,B中锌为正极,C中锌为负极,故锌片腐蚀快慢顺序为 $C > A > B(D)$ 。答案为C。

5. 如何防止铁的锈蚀是工业上研究的重点内容。为研究铁的锈蚀,某同学做了探究实验,如下图所示,铁处于①、②、③三种不同的环境中。请回答:



(1) 金属腐蚀主要分为 化学 腐蚀和 电化学 腐蚀两种。

(2) 铁被腐蚀的速率由快到慢的顺序是 ① > ③ > ② (填序号)。

(3) 请你为以下钢铁制品选择适当的防锈方法。

① 健身器材: 涂油漆;

② 自行车的链条、齿轮: 涂油脂;

③ 海水中的轮船: 焊接锌块。

【解析】(1) 金属的腐蚀分为与化学物质直接反应的腐蚀和构成原电池而产生电流的腐蚀,即分为化学腐蚀和电化学腐蚀两种。

(2) ① 中铁作原电池负极,加快了铁的腐蚀,② 中铁作原电池正极而被保护,不被腐蚀,所以铁被腐蚀的速率由快到慢的顺序是 $① > ③ > ②$ 。

(3) ① 健身器材是用涂油漆的方法来防锈的;

② 可通过涂油脂的方法防止自行车的链条、齿轮被腐蚀;

③ 为防止海水中的轮船被腐蚀,常常采用在轮船底部焊接锌块的方法。



温馨提示:请自主完成课后作业(二十五)

课后作业·单独成册



三、知能拓展

重难突破

要点1 新型化学电源及其应用

1. 解答新型化学电源问题的四步骤

(1) 根据总反应方程式分析元素化合价的变化, 确定正、负极反应物。

(2) 注意溶液酸碱性环境, 书写正、负极反应式。

(3) 依据原电池原理或正、负极反应式分析判断电子、离子的移动方向和电解质溶液的酸碱性变化。

(4) 灵活应用守恒法、关系式法进行计算。

2. 注意可充电电池的三事项

(1) 放电时是原电池反应, 充电时是电解池反应。

(2) 充电时, 可充电电池的正极连接外接电源的正极, 可充电电池的负极连接外接电源的负极。

(3) 充、放电时电解质溶液中离子移动方向的判断

分析电池工作过程中电解质溶液的变化时, 要结合电池总反应进行分析。

① 首先应分清电池是放电还是充电;

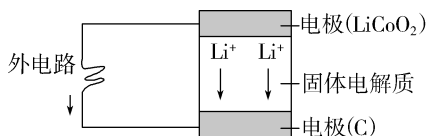
② 再判断出正、负极或阴、阳极。

放电: 阳离子→正极, 阴离子→负极;

充电: 阳离子→阴极, 阴离子→阳极。

总之, 阳离子→发生还原反应的电极; 阴离子→发生氧化反应的电极。

【例1】(双选) 锂电池的构造如图所示, 电池内部“→”表示放电时 Li^+ 的迁移方向, 电池总反应可表示为 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6 \xrightleftharpoons[\text{放电}]{\text{充电}} \text{LiCoO}_2 + 6\text{C}$ 。下列说法错误的是 ()

A. 该电池的正极为 LiCoO_2

B. 电池中的固体电解质可以是熔融的氯化钠、干冰等

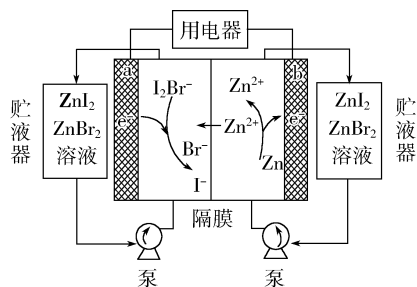
C. 充电时的阴极反应: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2$

D. 外电路上的“→”表示放电时的电子流向

【答案】AB

【解析】 根据放电时锂离子的迁移方向可知, LiCoO_2 是负极, 碳电极是正极, 电子从负极经外电路流向正极; 充电时为电解池, 阴极发生得电子的还原反应, 故 A 错误, C、D 正确。干冰是固体二氧化碳, 属于非电解质, 故 B 错误。

【变式训练1】 我国科学家研制了一种新型的高比能量锌—碘溴液流电池, 其工作原理示意图如图。图中贮液器可储存电解质溶液, 提高电池的容量。下列叙述不正确的是 (D)

A. 放电时, a 电极反应为 $\text{I}_2\text{Br}^- + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{Br}^-$

B. 放电时, 溶液中离子的数目增多

C. 充电时, b 电极每增重 0.65 g, 溶液中有 0.02 mol I^- 被氧化

D. 充电时, a 电极接外电源负极

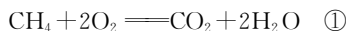
【解析】 根据电池的工作原理示意图可知, 放电时 a 电极上 I_2Br^- 转化为 Br^- 和 I^- , 电极反应为 $\text{I}_2\text{Br}^- + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{Br}^-$, A 项正确; 放电时正极区 I_2Br^- 转化为 Br^- 和 I^- , 负极区 Zn 转化为 Zn^{2+} , 溶液中离子的数目增多, B 项正确; 充电时 b 电极发生反应 $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$, b 电极增重 0.65 g 时, 转移 0.02 mol e^- , a 电极发生反应 $2\text{I}^- + \text{Br}^- - 2e^- \rightleftharpoons \text{I}_2\text{Br}^-$, 根据各电极上转移电子数相同, 则有 0.02 mol I^- 被氧化, C 项正确; 放电时 a 电极为正极, 充电时, a 电极为阳极, 接外电源正极, D 项错误。

要点2 燃料电池电极反应式的书写

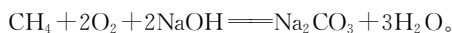
1. 第一步: 写出燃料电池反应的总反应式。

燃料电池的总反应与燃料的燃烧反应一致, 若产物能和电解质反应则总反应为加和后的反应。

如甲烷燃料电池(电解质为 NaOH 溶液)的反应式为:



①式+②式得甲烷燃料电池总反应式为:



2. 第二步: 写出电池的正极反应式。

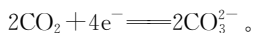
根据燃料电池的特点, 一般在正极上发生还原反应的物质是 O_2 , 随着电解质溶液的不同, 其电极反应式有所不同, 大致有以下四种情况:

(1) 酸性电解质溶液环境下电极反应式: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 碱性电解质溶液环境下电极反应式: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 。

(3) 固体电解质(高温下能传导 O^{2-})环境下电极反应式: $\text{O}_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$ 。

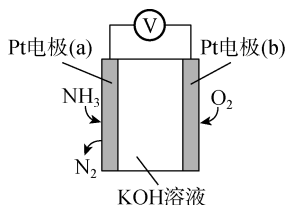
(4) 熔融碳酸盐(如熔融 K_2CO_3)环境下电极反应式: $\text{O}_2 +$



3. 第三步:根据电池总反应式和正极反应式,写出负极反应式。

电池反应的总反应式—电池正极反应式=电池负极反应式。因为 O_2 不是负极反应物,因此两个反应式相减时要彻底消除 O_2 。

【例2】电化学气敏传感器可用于监测环境中 NH_3 的含量,其工作原理示意图如下。下列说法不正确的是 ()

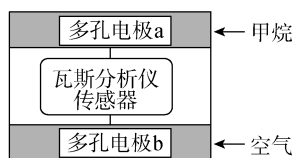


- A. O_2 在电极 b 上发生还原反应
B. 溶液中 OH^- 向电极 a 移动
C. 反应消耗的 NH_3 与 O_2 的物质的量之比为 4 : 5
D. 负极的电极反应式为 $2\text{NH}_3 - 6\text{e}^- + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

【答案】C

【解析】A. b 电极为正极,氧气在电极 b 上得电子,发生还原反应, A 正确; B. 原电池中阴离子在电解质溶液中向负极移动,则溶液中 OH^- 向电极 a 移动, B 正确; C. NH_3 在负极失电子得到 N_2 , O_2 在正极得电子氧元素变为 -2 价,根据得失电子守恒有 $4\text{NH}_3 \sim 12\text{e}^- \sim 3\text{O}_2$, 则消耗 NH_3 与 O_2 的物质的量之比为 4 : 3, C 错误; D. 氨在负极失电子得到氮气,结合电解质溶液为 KOH 溶液,写出负极的电极反应式为 $2\text{NH}_3 - 6\text{e}^- + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

【变式训练2】有一种瓦斯分析仪能够在煤矿巷道中的甲烷达到一定浓度时,通过传感器显示出来。该瓦斯分析仪的工作原理与燃料电池的工作原理相似,其装置如图所示,其中的固体电解质是 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$, O^{2-} 可以在其中自由移动。下列有关叙述正确的是 (A)



- A. 电极 a 的反应式为 $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
B. 电极 b 是正极, O^{2-} 由电极 a 流向电极 b
C. 当固体电解质中有 1 mol O^{2-} 通过时,转移电子 4 mol
D. 瓦斯分析仪工作时,电池外电路中电子由电极 b 流向电极 a

【解析】瓦斯分析仪的原理是通过 CH_4 发生电化学反应产生电流,从而为报警器供电使其报警,此处的电化学反应实际就是 CH_4 燃料电池的反应, CH_4 在负极(电极 a)失电子被氧

化成 CO_2 , 电子经外电路流入正极(电极 b), O_2 在正极得电子被还原。A. 电极 a 上的反应为 CH_4 的氧化反应,初步确定: $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 根据电解质为固体金属氧化物,确定添加 O^{2-} 配平电荷守恒,故电极反应式为 $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, A 正确; B. 根据原电池工作原理,阴离子应该移向负极,故 O^{2-} 由正极(b)移向负极(a), B 错误; C. 电解质中通过 1 mol O^{2-} , 说明在正极 O_2 反应生成 1 mol O^{2-} , 根据转移电子关系: $\text{O}_2 \sim 2\text{O}^{2-} \sim 4\text{e}^-$, 转移电子 = $2n(\text{O}^{2-}) = 2$ mol, C 错误; D. 电子由负极(a)流入正极(b), D 错误。

要点3 电解问题的解题步骤

1. 电极反应规律

(1) 阴极:得电子,发生还原反应。

①(一般)电极本身不参加反应;

②一定是电解质溶液中阳离子“争”得电子。

(2) 阳极:失电子,发生氧化反应。

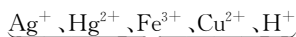
①若为金属(非惰性, Au、Pt 除外)电极,电极失电子;

②若为惰性电极,电解质溶液中阴离子“争”失电子。

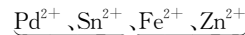
2. 离子放电顺序

离子的放电顺序主要取决于离子的本性,还与离子的浓度、溶液的酸碱性有关。

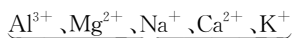
(1) 阳离子放电顺序



(水溶液中只考虑此部分)



(浓度很大时排在 H^+ 前)



(只在熔融状态下放电)

上述顺序基本上与金属活动性顺序相反,即越活泼的金属,其阳离子越难结合电子,但 Fe^{3+} 的氧化性较强,故排在 Cu^{2+} 之前。

(2) 阴离子放电顺序



(水溶液中只考虑此部分)

若是活泼金属作阳极,则因金属失电子能力强,阳极反应是电极材料本身失电子被氧化,而不是阴离子放电。

3. 判断电解后溶液 pH 变化的方法

根据原溶液的酸、碱性和电极产物即可对电解后溶液 pH 的变化做出正确的判断,其方法如下:

(1) 若电极产物只有 H_2 而无 O_2 , 则 pH 变大。

(2) 若电极产物只有 O_2 而无 H_2 , 则 pH 变小。

(3) 若电极产物既有 O_2 又有 H_2 , 原溶液呈酸性则 pH 变小,原溶液呈碱性则 pH 变大,原溶液呈中性则 pH 不变。

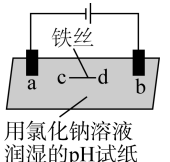
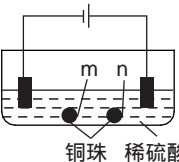
【例3】用阳极 X 和阴极 Y 电解 Z 的水溶液(足量),电解一段时间后,再加入 W,能使溶液恢复到电解前的状态,符合题意的一组是 ()

选项	X	Y	Z	W
A	C	Fe	NaCl	H ₂ O
B	Pt	Cu	CuSO ₄	Cu(OH) ₂
C	C	C	KOH	H ₂ O
D	Ag	Fe	AgNO ₃	AgNO ₃ 晶体

【答案】C

【解析】以 Fe 和 C 为电极,电解氯化钠,阳极 Cl⁻ 放电,阴极 H⁺ 放电,通电一段时间,应通入 HCl 使溶液复原,故 A 错误;以 Pt 和 Cu 为电极,电解硫酸铜,阳极 OH⁻ 放电,阴极铜离子放电,通电一段时间,应加入氧化铜使溶液复原,故 B 错误;以 C 为电极,电解氢氧化钾,阳极 OH⁻ 放电,阴极 H⁺ 放电,相当于电解水,通电一段时间,应加水使溶液复原,故 C 正确;以 Ag 和 Fe 为电极,电解 AgNO₃,阳极银放电,阴极银离子放电,相当于电镀,通电一段时间后仍为 AgNO₃ 溶液,且浓度不变,故 D 错误。

【变式训练 3】用石墨电极完成下列电解实验。

	实验一	实验二
装置		
现象	a、d 处试纸变蓝; b 处变红,局部褪色; c 处无明显变化	两个石墨电极附近有气泡产生; n 处有气泡产生……

下列对实验现象的解释或推测不合理的是 (B)

- A. a、d 处: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
 B. b 处: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$
 C. c 处发生了反应: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$
 D. 根据实验一的原理,实验二中 m 处能析出铜

【解析】根据 a、d 处试纸变蓝,可判断 a、d 都为电解池的阴极,发生的电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, A 正确。b 处变红,局部褪色,说明 b 为电解池的阳极,发生的电极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,氯气溶于水生成盐酸和次氯酸: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$ 。HCl 溶液显酸性, HClO 具有漂白性, B 不正确。c 为阳极,发生的电极反应为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, C 正确。实验一中 a-c 形成电解池, d-b 形成电解池,实验二中也形成电解池,铜珠的左端为电解池的阳极,铜失电子生成铜离子, m、n 是铜珠的右端,为电解池的阴极,开始时产生气体,后来铜离子得到电子生成单质铜, D 正确。

要点 4 电化学的三种计算方法

1. 根据总反应式计算

先写出电极反应式,再写出总反应式,或直接运用总反应式,最后根据总反应式列比例式计算。

2. 根据电子守恒计算

(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

根据得失电子守恒规律建立已知量与未知量之间的桥梁,建立所需的关系式。

【例 4】在 100 mL H₂SO₄ 与 CuSO₄ 的混合液中,用石墨作电极电解,两极上均收集到 2.24 L 气体(标准状况),则原混合溶液中 Cu²⁺ 的物质的量浓度为 ()

- A. 1 mol · L⁻¹ B. 2 mol · L⁻¹
 C. 3 mol · L⁻¹ D. 4 mol · L⁻¹

【答案】A

【解析】电解 H₂SO₄ 和 CuSO₄ 的混合溶液,开始只有 Cu 和 O₂ 生成,当 CuSO₄ 溶液电解完全时,开始电解 H₂SO₄ 溶液,由电解过程可知,实质为电解水,生成 H₂ 和 O₂,在生成这两种气体时, H₂ 和 O₂ 的体积比应为 2 : 1。由电极反应式 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 知, Cu²⁺ 得电子数和 H⁺ 得电子数的总和与 OH⁻ 失去的电子数相等,即应有 $\frac{2.24 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 4 = \frac{2.24 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 + 2x$ (x 代表生成的 Cu 或消耗的 Cu²⁺ 的物质的量),解得 x = 0.1 mol,因此,原混合溶液中,铜离子的物质的量浓度为 $c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{0.1 \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【变式训练 4】用 a、b 两个质量相等的 Pt 电极电解 AlCl₃ 和 CuSO₄ 的混合溶液 [n(AlCl₃) : n(CuSO₄) = 1 : 9]。t₁ 时刻 a 电极得到混合气体,其中 Cl₂ 在标准状况下为 224 mL (忽略气体的溶解), t₂ 时刻 Cu 全部在电极上析出。下列判断正确的是 (B)

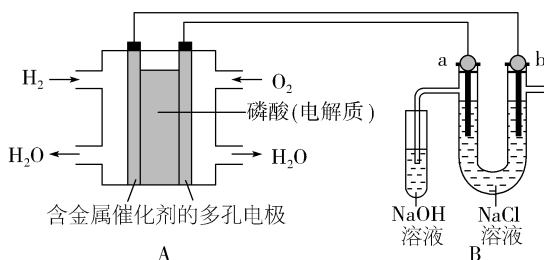
- A. a 电极与电源的负极相连
 B. t₂ 时,两电极的质量相差 3.84 g
 C. 电解过程中,溶液的 pH 不断增大
 D. t₂ 时, b 电极的电极反应式是 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$

【解析】根据 a 电极得到 Cl₂,即 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,可知电极 a 为阳极,与电源的正极相连, A 错误;根据生成 Cl₂ 的体积可求得原混合溶液中含 Cl⁻ 0.02 mol、CuSO₄ 0.06 mol, t₂ 时阴极 b 上 Cu²⁺ 完全沉淀,其电极质量增加 0.06 mol × 64 g/mol = 3.84 g, B 正确; t₁ 时刻 Cl⁻ 和 Cu²⁺ 放电,溶液 pH 不变,当 OH⁻ 和 Cu²⁺ 放电时,溶液酸性增强; t₂ 时刻后, a、b 两极分别是 OH⁻ 和 H⁺ 放电,溶液 pH 减小, b 极电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, C、D 错误。

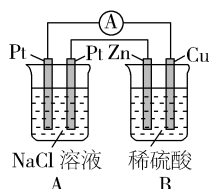
要点5 解答串联电化学装置问题的思维步骤

1. 第一步:多池串联装置中电池类型的判断。

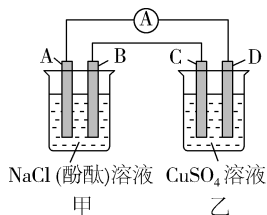
(1)直接判断:非常直观明显的装置,如燃料电池、铅酸蓄电池等在电路中存在时,则其他装置为电解池。如图中A为原电池,B为电解池。



(2)根据电池中的电极材料和电解质溶液判断:原电池中的电极材料和电解质溶液之间能发生自发的氧化还原反应,电解池的电极材料一般不能和电解质溶液自发反应。如图中B为原电池,A为电解池。



(3)根据电极反应现象判断:在某些装置中根据电极反应或反应现象可判断电极,并由此判断电池类型,如图。



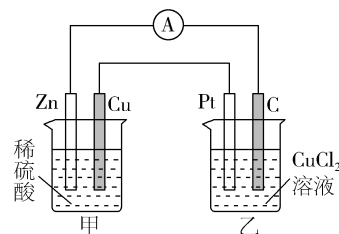
若C极溶解,D极上析出Cu,B极附近溶液变红,A极上放出黄绿色气体,则可知乙是原电池,D是正极,C是负极;甲是电解池,A是阳极,B是阴极。B、D极发生还原反应,A、C极发生氧化反应。

2. 第二步:利用相关概念进行分析和判断。

在确定了原电池和电解池后,利用有关概念进行分析和判断,如电极的判断、电极反应式的书写、实验现象的描述、溶液中离子的移动方向、pH的变化及电解质溶液的复原等。只要按照各自的规律分析即可。

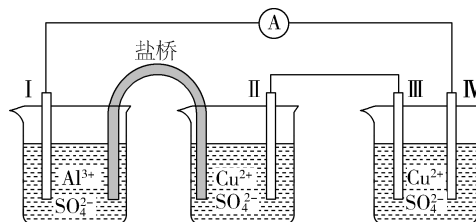
3. 第三步:串联装置中的数据处理。

原电池和电解池综合装置的有关计算的根本依据是电子转移守恒,分析时要注意两点:(1)串联电路中各支路电流相等;(2)并联电路中总电流等于各支路电流之和。在此基础上分析处理其他各种数据。



上图中,甲是原电池,乙是电解池,若电路中有0.2 mol电子转移,则Zn溶解6.5 g,Cu电极上产生 H_2 2.24 L(标准状况),Pt电极上产生 Cl_2 0.1 mol,C电极析出Cu 6.4 g。甲池中 H^+ 被还原,产生 H_2 ,负极Zn被氧化生成 Zn^{2+} ,pH变大;乙池中是电解 $CuCl_2$ 溶液,电解后再加入适量 $CuCl_2$ 固体可使溶液复原。

【例5】(双选)某同学组装了如图所示的电化学装置,电极I为Al,其他均为Cu,则下列说法正确的是 ()

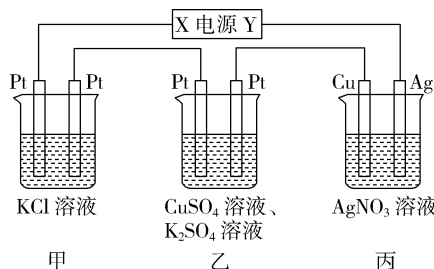


- A. 电流方向:电极IV→(A)→电极I
- B. 电极I发生氧化反应
- C. 电极II逐渐溶解
- D. 电极III的电极反应: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

【答案】AB

【解析】当多个池串联时,根据电池中的电极材料和电解质溶液能否自发反应,可判断出图示中左边和中间两池组成原电池,右边为电解池。A. 电子移动方向为电极I→(A)→电极IV,电流方向与电子移动方向相反,A正确。B. 电极I为原电池的负极,失去电子,被氧化,发生氧化反应,B正确。C. 电极II为原电池的正极,铜离子在电极II上得电子,生成铜单质,该电极质量逐渐增大,C错误。D. 电解池中阳极为活性电极,电极本身失电子,形成离子进入溶液中,因为电极II为正极,所以电极III为电解池的阳极,其电极反应式为 $Cu - 2e^- = Cu^{2+}$,D错误。

【变式训练5】在如图所示装置中,若通电一段时间后,甲装置中 Cl^- 有剩余,乙装置左侧电极质量增加,则下列说法错误的是 (D)



A. 乙装置中左侧电极反应式: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

B. 电解过程中丙装置的溶液 pH 无变化

C. 向甲装置中通入适量 HCl 气体, 可使溶液恢复到电解前的状态

D. 当甲装置中产生标准状况下的 4.48 L 气体时, 丙装置中 Cu 电极质量增加 43.2 g

【解析】A. 乙装置的溶液中含有 Cu^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 OH^- , 左侧电极质量增加, 则为阴极, 根据放电顺序, 发生的电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, A 正确; B. 丙装置阳极反应为 $\text{Ag} - \text{e}^- = \text{Ag}^+$, 阴极反应为 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$, 溶液成分不变, 所以丙装置的溶液 pH 无变化, B 正确; C. 甲装置中电解 KCl 溶液生成 KOH、 Cl_2 、 H_2 , 则向甲装置中通入适量 HCl 气体, 可使溶液恢复到电解前的状态, C 正确; D. 甲装置中产生的气体为 Cl_2 、 H_2 , 当产生的气体物质的量为 0.2 mol 时, 转移电子的物质的量为 0.2 mol, 丙装置中 Cu 电极上析出的 Ag 为 0.2 mol, 质量增加 21.6 g, D 错误。

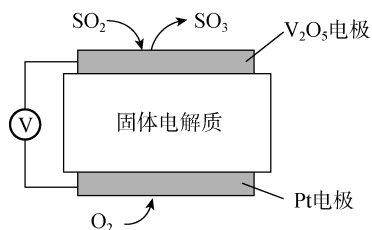
拓展提升

1. 下列装置工作时, 将电能转化为化学能的是 (D)

- A. 风力发电机 B. 硅太阳能电池
C. 纽扣式锌银电池 D. 电解熔融氯化钠装置

【解析】A. 风力发电机将风能转化为电能, 不选 A; B. 硅太阳能电池将太阳能转化为电能, 不选 B; C. 纽扣式锌银电池将化学能转化为电能, 不选 C; D. 电解熔融氯化钠将电能转化为化学能, 选 D。

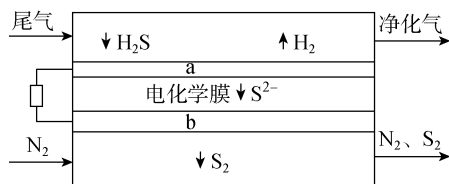
2. 某监测 SO_2 含量的传感器的工作原理如图所示(其中固体电解质允许 O^{2-} 发生迁移)。下列说法正确的是 (C)



- A. 传感器的内外电路中, 电流均是由电子定向移动形成的
B. 传感器工作时, Pt 电极上的电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$
C. 传感器工作时, O^{2-} 向负极移动
D. 固体电解质可以用稀硫酸代替

【解析】A. 内电路中, 电流是由离子定向移动形成的, A 错误; B. Pt 电极上通入氧气发生还原反应, 固体电解质允许 O^{2-} 发生迁移, 电极反应式应为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$, B 错误; C. 原电池工作时, 阴离子向负极移动, 则 O^{2-} 向负极移动, C 正确; D. 固体电解质用稀硫酸代替, 负极上的 SO_2 就无法获得 O^{2-} 生成 SO_3 了, D 错误。

3. 下图是电化学膜法脱硫过程示意图, 电化学膜的主要材料是碳和熔融的碳酸盐。下列说法错误的是 (C)



- A. b 电极为阳极, 发生氧化反应
B. 阴极反应式为 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-} + \text{H}_2$
C. 净化气中 CO_2 含量明显增加, 是因为电化学膜中的碳被氧化
D. 工作一段时间后, 生成 H_2 和 S_2 的物质的量之比为 2 : 1

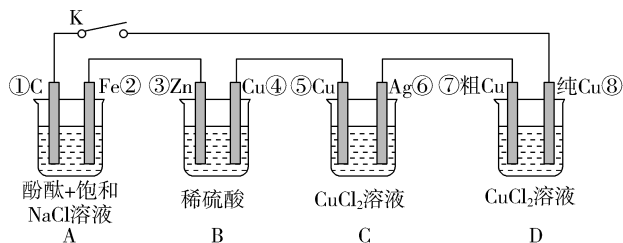
【解析】由题给示意图可知, 该装置为电解池, H_2S 在阴极上得到电子发生还原反应生成 S^{2-} 和 H_2 , 电极反应式为 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-} + \text{H}_2$, 则 a 极为阴极, b 极为阳极, S^{2-} 在阳极失去电子发生氧化反应生成 S_2 , 电极反应式为 $2\text{S}^{2-} - 4\text{e}^- = \text{S}_2$ 。A. 由分析可知, b 极为阳极, S^{2-} 在阳极失去电子发生氧化反应生成 S_2 , A 正确; B. 由分析可知, a 极为阴极, H_2S 在阴极上得到电子发生还原反应生成 S^{2-} 和 H_2 , 电极反应式为 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-} + \text{H}_2$, B 正确; C. 硫化氢是酸性气体, 净化气中 CO_2 含量明显增加的原因是硫化氢气体与熔融碳酸盐反应生成二氧化碳, C 错误; D. 由得失电子数守恒可知, 工作一段时间后, 生成 H_2 和 S_2 的物质的量之比为 2 : 1, D 正确。

4. 将含有 0.4 mol CuSO_4 和 0.1 mol NaCl 的水溶液用惰性电极电解一段时间后, 若在一个电极上得到 0.1 mol Cu, 则另一电极上生成气体(在标准状况下)的体积为 (D)

- A. 1.12 L B. 2.24 L
C. 3.36 L D. 1.68 L

【解析】惰性电极电解混合溶液时, 阴极上 Cu^{2+} 先放电, 然后 H^+ 放电, 阳极上 Cl^- 先放电, 然后 OH^- 放电, 阴极发生反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, 阴极产生 0.1 mol Cu, 可知阴极得到 0.2 mol 电子, 阳极发生反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$, 氯离子完全放电需要转移电子的物质的量 = 0.1 mol < 0.2 mol, 所以阳极还发生了 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 的反应, 结合两极转移电子数目相等和电极反应式进行分析和计算。根据 Cl 原子守恒得 $n(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2}n(\text{NaCl}) = \frac{1}{2} \times 0.1 \text{ mol} = 0.05 \text{ mol}$, 阳极上还有氢氧根离子放电, 根据 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 可知, 转移的电子的物质的量为 0.1 mol, 转移 0.1 mol 电子时生成 $n(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \times 0.1 \text{ mol} = 0.025 \text{ mol}$, 混合气体的总物质的量为 $n = 0.05 \text{ mol} + 0.025 \text{ mol} = 0.075 \text{ mol}$, $V = nV_m = 0.075 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 1.68 \text{ L}$, 答案选 D。

5. 假设图中原电池产生的电压、电流强度均能满足电解、电镀要求,即为理想化。①~⑧为各装置中的电极编号。下列说法错误的是 (A)



- A. 当 K 闭合时, A 装置在电路中作电源
B. 当 K 断开时, B 装置锌片溶解, 有氢气产生
C. 当 K 闭合后, 整个电路中电子的流动方向为 ③→②、①→⑧、⑦→⑥、⑤→④
D. 当 K 闭合后, A、B 装置中 pH 变大, C、D 装置中 pH 基本不变

【解析】当 K 闭合时, B 装置构成原电池, 在电路中作电源, 整个电路中电子的流动方向为 ③→②、①→⑧、⑦→⑥、⑤→④, A 错误, C 正确。当 K 闭合后, B 装置中消耗 H^+ , pH 变大; A 装置中电解饱和食盐水, pH 变大; C 装置相当于在银上镀铜, pH 基本不变; D 装置相当于铜的电解精炼, pH 基本不变, D 正确。当 K 断开时, B 装置中锌片与稀硫酸发生置换反应, 产生氢气, B 正确。

6. 请按要求回答下列问题。

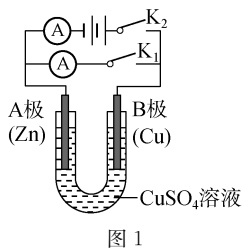


图 1

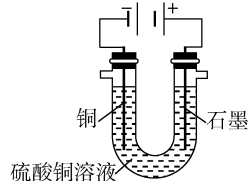


图 2

根据图 1 回答:

(1) 若断开 K_2 , 闭合 K_1 , A 电极可观察到的现象是 锌不断溶解。

(2) 若断开 K_1 , 闭合 K_2 , B 极的电极反应式为 $Cu - 2e^- = Cu^{2+}$ 。

根据图 2 回答:

(3) 已知铜电极增重 3.2 g, 则石墨电极产生的气体在标准状况下的体积为 0.56 L。

【解析】(1) 若断开 K_2 , 闭合 K_1 , 装置是原电池, 锌为负极, 以离子的形式进入溶液, 所以 A 电极可观察到的现象是锌不断溶解。

(2) 若断开 K_1 , 闭合 K_2 , 装置是电解池, B 极为阳极, 铜是活泼电极, 参与反应, 所以 B 极的电极反应式为 $Cu - 2e^- = Cu^{2+}$ 。

(3) 电解池中阴极铜增重 3.2 g, 对应物质的量为 0.05 mol, Cu^{2+} 变成 Cu, 转移的电子数为 0.1 mol, 根据 $4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2 \uparrow$, 产生的氧气的物质的量为 0.025 mol, 体积为 $V = nV_m = 0.025 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 0.56 \text{ L}$, 所以石墨电极产生的气体在标准状况下的体积为 0.56 L。

温馨提示: 请自主完成第四章达标测试

课后作业 · 单独成册