
高中化学解题方法精粹（书稿 132 页）

目 录

难点 1	守恒法.....
难点 2	估算法.....
难点 3	差量法.....
难点 4	和量法.....
难点 5	设一法
难点 6	奇偶数法
难点 7	关系式法.....
难点 8	虚拟法.....
难点 9	混合气体组成的讨论
难点 10	等质混和等体混.....
难点 11	浓度不同产物异.....
难点 12	顺序不同现象异.....
难点 13	较难离子方程式的书写.....
难点 14	结晶水合物的析出.....
难点 15	多离子盐溶液的结晶.....
难点 16	水的电离.....
难点 17	溶液的 pH.....
难点 18	溶液的蒸干与浓缩.....
难点 19	平衡结果求取值.....

难点 20	等效平衡解题模式.....
难点 21	切割法.....
难点 22	均摊法.....
难点 23	燃料电池.....
难点 24	电解原理.....
难点 25	较难氧化还原方程式的配平.....
难点 26	一类氧化还原反应的妙解.....
难点 27	一类无机推断题.....
难点 28	最低系列原则.....
难点 29	商余法.....
难点 30	有机分子空间构型.....
难点 31	常见有机反应类型.....
难点 32	有机反应方程式的书写.....
难点 33	列方程法求结构单元.....
难点 34	先定后动法.....
难点 35	残基法.....
难点 36	构造法.....
难点 37	数据推断题.....

高中化学解题方法

难点 1. 守恒法

守恒法是高考中常考常用的一种解题方法。系统学习守恒法的应用，对提高解题速率和破解高考难题都有很大的帮助。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

现有 19.7 g 由 Fe、FeO、Al、Al₂O₃ 组成的混合物，将它完全溶解在 540 mL 2.00 mol · L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液中，收集到标准状况下的气体 8.96 L。已知混合物中，Fe、FeO、Al、Al₂O₃ 的质量分数分别为 0.284、0.183、0.274 和 0.259。欲使溶液中的金属阳离子完全转化为氢氧化物沉淀，至少应加入 2.70 mol · L⁻¹ 的 NaOH(aq) 体积是_____。

● 案例探究

[例题] 将 CaCl₂ 和 CaBr₂ 的混合物 13.400 g 溶于水配成 500.00 mL 溶液，再通入过量的 Cl₂，完全反应后将溶液蒸干，得到干燥固体 11.175 g。则原配溶液中， $c(\text{Ca}^{2+}) : c(\text{Cl}^-) : c(\text{Br}^-)$ 为

A. 3 : 2 : 1 B. 1 : 2 : 3 C. 1 : 3 : 2 D. 2 : 3 : 1

命题意图：考查学生对电荷守恒的认识。属化学教学中要求理解的内容。

知识依托：溶液等有关知识。

错解分析：误用电荷守恒：

$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Cl}^-) + n(\text{Br}^-)$ ，错选 A。

解题思路：1 个 Ca²⁺ 所带电荷数为 2，则根据溶液中阳离子所带正电荷总数等于阴离子所带负电荷总数，知原溶液中：

$2n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Cl}^-) + n(\text{Br}^-)$

将各备选项数值代入上式进行检验可知答案。

答案：D

● 锦囊妙计

化学上，常用的守恒方法有以下几种：

1. 电荷守恒

溶液中阳离子所带正电荷总数等于阴离子所带负电荷总数。即：阳离子物质的量(或浓度)与其所带电荷数乘积的代数和等于阴离子物质的量(或浓度)与其所带电荷数乘积的代数和。

2. 电子守恒

化学反应中(或系列化学反应中)氧化剂所得电子总数等于还原剂所失电子总数。

3. 原子守恒

系列反应中某原子(或原子团)个数(或物质的量)不变。以此为基础可求出与该原子(或原子团)相关连的某些物质的数量(如质量)。

4. 质量守恒

包含两项内容：①质量守恒定律；②化学反应前后某原子(或原子团)的质量不变。

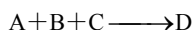
此外，还有物料平衡，将编排在第16篇——水的电离中。

●歼灭难点训练

1.(★★★)将 3.48 g Fe_3O_4 完全溶解在 100 mL 1.00 mol/L 的 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 中，然后加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq})$ 25.00 mL，恰好使 Fe^{2+} 全部转化为 Fe^{3+} ，且 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 全部转化为 Cr^{3+} 。则 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的物质的量浓度为_____。

2.(★★★)某露置的苛性钾经分析含水：7.62%(质量分数，下同)、 K_2CO_3 ：2.38%、 KOH ：90.00%。取此样品 1.00 g 放入 46.00 mL 1.00 mol \cdot L⁻¹ 的 $\text{HCl}(\text{aq})$ 中，过量的 HCl 可用 1.070 mol/L $\text{KOH}(\text{aq})$ 中和至中性，蒸发中和后的溶液可得固体_____克。

3.(★★★★)A、B、C 三种物质各 15 g，发生如下反应：



反应后生成 D 的质量为 30 g。然后在残留物中加入 10 g A，反应又继续进行，待反应再次停止，反应物中只剩余 C，则下列说法正确的是()

- A.第一次反应停止时，剩余 B 9 g
- B.第一次反应停止时，剩余 C 6 g
- C.反应中 A 和 C 的质量比是 5 : 3
- D.第二次反应后，C 剩余 5 g

4.(★★★★★)

(1)中学教材上图示了 NaCl 晶体结构，它向三维空间延伸得到完美晶体。 NiO (氧化镍)晶体的结构与 NaCl 相同， Ni^{2+} 与最近 O^{2-} 的核间距离为 $a \times 10^{-8} \text{cm}$ ，计算 NiO 晶体的密度(已知 NiO 摩尔质量为 $74.7 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

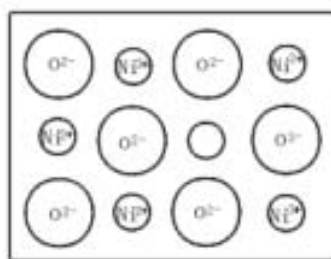


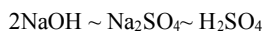
图 1—1

(2)天然的和绝大部分人工制备的晶体，都存在各种缺陷，例如在某种 NiO 晶体中就存在如图 1—1 所示的缺陷：一个 Ni^{2+} 空缺，另有两个 Ni^{2+} 被两个 Ni^{3+} 所取代。其结果晶体仍呈电中性，但化合物中 Ni 和 O 的比值却发生了变化。某氧化镍样品组成为 $\text{Ni}_{0.97}\text{O}$ ，试计算该晶体中 Ni^{3+} 与 Ni^{2+} 的离子数之比。

附：参考答案

难点磁场

提示：根据 Na 原子守恒和 SO_4^{2-} 守恒得如下关系：



$$\text{则：} n(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$c(\text{NaOH}) \cdot V[\text{NaOH}(\text{aq})] = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})]$$

$V[\text{NaOH}(\text{aq})]$ 可求。

答案: 800 mL

歼灭难点训练

1.提示: Fe_3O_4 中 +2 价铁所失电子物质的量与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中 +6 价铬所得电子物质的量相等。

$$\frac{3.48 \text{ g}}{232 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times (3-2) = 0.02500 \text{ L} \times c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times (6-3) \times 2.$$

答案: $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.提示: 根据 Cl 原子守恒得:

$$n(\text{KCl}) = n(\text{HCl}) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.04600 \text{ L} = 4.60 \times 10^{-2} \text{ mol}, \quad m(\text{KCl}) \text{ 易求.}$$

答案: 3.43 g

3.解析: 第一次反应 A 不足, 因为第一次反应后加入 A 又能进行第二次反应。第二次反应后, 只剩余 C, 说明 A、B 恰好完全反应。则:

$$m_{\text{反}}(\text{A}) : m_{\text{反}}(\text{B}) = (15 \text{ g} + 10 \text{ g}) : 15 \text{ g} = 5 : 3$$

第一次反应耗 B 的质量 m_{B} 为: $15 \text{ g} : m_{\text{B}} = 5 : 3$, $m_{\text{B}} = 9 \text{ g}$

即第一次反应后剩余 B 质量为: $15 \text{ g} - 9 \text{ g} = 6 \text{ g}$ 。

可见(A)选项不正确。

根据 $m_{\text{A}} + m_{\text{B}} + m_{\text{C}} = m_{\text{D}}$, 可知生成 30 g D 时消耗 C 的质量。

$$m_{\text{C}} = 30 \text{ g} - 15 \text{ g} - 9 \text{ g} = 6 \text{ g}$$

即第一次反应后剩余 C 质量为: $15 \text{ g} - 6 \text{ g} = 9 \text{ g}$ 。

又见(B)选项不正确。

易见反应消耗 A、B、C 质量之比为: $m_{\text{A}} : m_{\text{B}} : m_{\text{C}} = 15 \text{ g} : 9 \text{ g} : 6 \text{ g} = 5 : 3 : 2$

(C)选项不正确。

答案: D

4.提示: 由题得 NiO 晶体结构(如右图)。其体积为:

$$V = (a \times 10^{-8} \text{ cm})^3$$

右图向三维空间延伸, 它平均拥有的 Ni^{2+} 、 O^{2-} 数目为:

$$M(\text{Ni}^{2+}) = M(\text{O}^{2-}) = \frac{1}{8} \times 4 = \frac{1}{2} = M(\text{NiO})$$

由密度公式得:

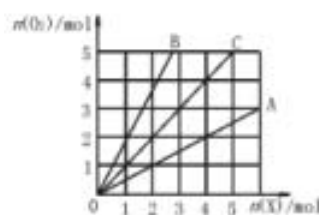
$$\rho(\text{NiO}) = \frac{m(\text{NiO})}{V(\text{NiO})} = \frac{M(\text{NiO})}{V_m(\text{NiO})} = \frac{74.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(a \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \times 2N_A}$$

(2)(电荷守恒法)设 1 mol $\text{Ni}_{0.97}\text{O}$ 中含 Ni^{3+} 物质的量为 x , 则 Ni^{2+} 的物质的量为 $(0.97 \text{ mol} - x)$; 根据电荷守恒得:

$$3x + 2 \times (0.97 \text{ mol} - x) = 1 \text{ mol} \times 2 \quad x = 0.06 \text{ mol}$$

$$M(\text{Ni}^{3+}) : M(\text{Ni}^{2+}) = 0.06 \text{ mol} : (0.97 \text{ mol} - 0.06 \text{ mol}) = 6 : 91$$

答案: (1) $\frac{74.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(a \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \times 2N_A}$ (2) 6 : 91



难点 2 . 估算法

估算就是不算，估算法是通过推理、猜测得出答案的一种方法。

● 难点磁场

不要计算，请推测下列题目的答案，然后自我界定学习本篇是否需要。

甲、乙两种化合物都只含 X、Y 两种元素，甲、乙中 X 元素的百分含量分别为 30.4% 和 25.9%。若已知甲的分子式是 XY_2 ，则乙的分子式只可能是()

- A. XY B. X_2Y C. X_2Y_3 D. X_2Y_5

● 案例探究

[例题] 在 100 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 中，加入 100 mL 溶有 2.08 g BaCl_2 的溶液，再加入 100 mL 溶有 2.50 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的溶液，充分反应。下列说法中正确的是

- A. 最终得到白色沉淀和无色溶液
B. 最终得到的白色沉淀是等物质的量的两种化合物的混合物
C. 混合过程中，逸出无色气体
D. 在最终得到的溶液中， $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

命题意图：考查学生对离子反应的认识及进行相关计算的能力。

知识依托： Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 Ag^+ 与 Cl^- 的反应及过量计算。

错解分析：数字运算失误。

解题思路：本题有以下两种解法。

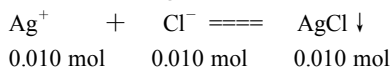
方法 1(计算法)： $n(\text{Ag}^+) = 0.100 \text{ L} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.010 \text{ mol}$

$$n(\text{Ba}^{2+}) = n(\text{BaCl}_2) = \frac{2.08 \text{ g}}{208 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol}$$

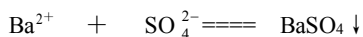
$$n(\text{Cl}^-) = 2n(\text{BaCl}_2) = 0.0200 \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{2.50 \text{ g}}{250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol}$$

首先 Cl^- 与 Ag^+ 发生反应生成白色 AgCl 沉淀：



反应后剩余 Cl^- ： $0.0200 \text{ mol} - 0.010 \text{ mol} = 0.010 \text{ mol}$ 。其次 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 发生反应生成白色 BaSO_4 沉淀：



$$0.010 \text{ mol} \quad 0.010 \text{ mol} \quad 0.010 \text{ mol}$$

生成 BaSO_4 0.010 mol。反应后溶液中含 Cu^{2+} ，其浓度为：

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{0.010 \text{ mol}}{0.100 \text{ L} \times 3} = 0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

与备选项对照，可知答案。

方法 2(估算法)：最后 Cu^{2+} 留在溶液中，溶液浅蓝色，A 项不可选。由 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

的质量是 3 位有效数字, 及溶液的体积也是 3 位有效数字可推知 $c(\text{Cu}^{2+})$ 应为 3 位有效数字, D 项不可选。由于溶液混合时, 只发生 Ag^+ 与 Cl^- 、 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 的反应, 所以也不会逸出气体, C 项不可选。

答案: B

评注: 就解题效率而言, 估算法大大优于计算法。

●锦囊妙计

估算法虽可大大提高解题效率, 但其使用范围有一定的局限性, 绝大多数计算题是不能用估算法解决的。尝试用估算法解题是好的, 但面对每一个题都想用估算法解决, 有时也会贻误时间。

●歼灭难点训练

1.(★★★)有规律称: 强酸溶液每稀释 10 倍 pH 增加 1, 强碱溶液每稀释 10 倍 pH 减小 1, 但此规律有一定的局限性。试问将 pH=3 的 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 稀释 10^5 , 其 pH 为()

- A.8 B.7 C.2 D.3

2.(★★★★)将质量分数为 0.052(5.2%)的 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 1 L(密度为 $1.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)用铂电极电解, 当溶液中 NaOH 的质量分数改变了 0.010(1.0%)时停止电解, 则此时溶液中应符合的关系是()

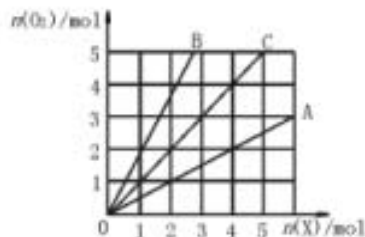
	NaOH 的质量分数	阳极析出物的质量/g	阴极析出物的质量/g
A	0.062(6.2%)	19	152
B	0.062(6.2%)	152	19
C	0.042(4.2%)	1.2	9.4
D	0.042(4.2%)	9.4	1.2

3.(★★★★)氢型阳离子交换树脂的主要反应可用下式表示: $2\text{R} - \text{H} + \text{M}^{2+} \longrightarrow \text{MR}_2 + 2\text{H}^+$, 若将 100 mL 水经过氢型阳离子交换树脂交换后, 流出液用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中和, 完全反应后用去 NaOH 溶液 20 mL, 若此水中存在的阳离子只有 Ca^{2+} , 则 100 mL 水中含有 Ca^{2+} 为()

- A.20.03 mg B.40 mg C.80.16 mg D.160.32 mg

4.(★★★★★)图 2—1 中横坐标表示完全燃烧时耗用可燃气体 X(X = A、B、C)的物质的量 $n(\text{X})$, 纵坐标表示消耗 O_2 的物质的量 $n(\text{O}_2)$, A、B 是两种可燃性气体, C 是 A、B 的混合气体, 则 C 中: $n(\text{A}) : n(\text{B})$ 为()

- A.2 : 1 B.1 : 2
C.1 : 1 D.任意



附: 参考答案

难点磁场 图

解析：由于甲分子中含 X：30.4%，且 $M(X) : M(Y) = 1 : 2$ ，现乙分子中含 X：25.9%，小于 A 中 X 的百分含量，故可估算出乙分子中， $M(X) : M(Y)$ 必小于 $1 : 2$ ，只有 D 选项中 $M(X) : M(Y) = 1 : 2.5$ 符合题意。

答案：D

歼灭难点训练

1.提示：酸不可能稀释为碱，也不可能稀释后 pH 变小或不变。

答案：B

2.解析：电解 NaOH(aq) 的实质是电解水。随溶液中水的减少， $n(\text{NaOH})$ 逐渐增大，因而 C、D 项不可选。电解时阳极产生 O_2 ，阴极产生 H_2 ，其质量前者大，后者小，故 B 项为正确答案。

答案：B

3.提示：由题意： $n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2} n(\text{H}^+) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH})$ ，根据数据可断定 $n(\text{Ca}^{2+})$ 数值为两位有效数字。又： $m(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+}) \times M(\text{Ca}^{2+})$ ，则 $m(\text{Ca}^{2+})$ 数值为两位有效数字。

答案：B

4.提示：首先排除任意比。由图可知：1 mol A 耗用 0.5 mol O_2 ，1 mol B 耗用 2 mol O_2 ；若 A、B 以 1 : 1 混合，则 1 mol C 耗用 1.25 mol O_2 ，而图中 1 mol C 耗用 1 mol O_2 ，可见 A、B 混合物中， $n(\text{A}) : n(\text{B}) > 1 : 1$ 。观察备选项可知答案。

答案：A

难点 3. 差量法

利用化学反应前后物质间所出现象的差量关系解决化学问题的方法就是差量法。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

在天平左右两盘上各放一只同等规格的烧杯，烧杯内均盛有 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 (aq) 100.0 mL，调节天平使其处于平衡状态，然后向两只烧杯内分别放入少量的镁粉和铝粉（设镁、铝的质量分别为 $a \text{ g}$ 和 $b \text{ g}$ ），假定反应后天平仍处于平衡状态，则：

(1) a 、 b 应满足的关系式为_____；

(2) a 、 b 的取值范围为_____。

● 案例探究

[例题] 将上题中的：“少量镁粉和铝粉”改为：少量镁粉、过量铝粉，其他不变，试求之。

命题意图：考查学生应用差量进行过量计算的能力。

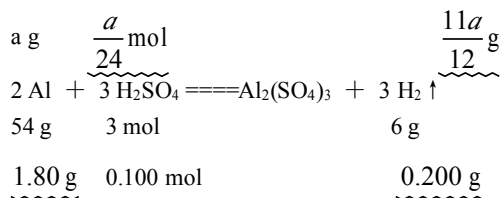
知识依托：Mg、Al 与 H_2SO_4 的反应；过量计算。

错解分析：应用过量物质的数据进行计算得出错误的结果，忽视有效计算得出不确切的答案。

解题思路：反应前后天平都平衡，表明两烧杯内质量净增数值相等。则可根据反应前后的质量差进行计算。

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.100 \text{ L} = 0.100 \text{ mol}$$





(波纹线上为求出数值,下同)。根据题意:

① $\frac{a}{24} < 0.100$ (H_2SO_4 过量)

② $b > 1.80$ (Al 过量)

③ $b \text{ g} - 0.200 \text{ g} = \frac{11a}{12} \text{ g}$ (净增值相等)

由①③得: $b < 2.40$, 结合②可知 b 的范围。

由②③得: $a > 1.75$, 结合①可知 a 的范围。

答案: (1) $11a = 12b - 2.40$

(2) $1.75 < a < 2.40, 1.80 < b < 2.40$

●锦囊妙计

遇到下列情形,可尝试用“差量法”解题:

- 1.反应前后固体或液体的质量发生变化时;
- 2.反应前后气体的压强、密度、物质的量、体积等发生变化时。

●歼灭难点训练

1.(★★★)10.0 mL 某气态烃在 50.0 mL O_2 中充分燃烧,得到液态水和 35.0 mL 的气体混合物(所有气体的体积都是在同温同压下测得的),则该气态烃可能是()

- A. CH_4 B. C_2H_6 C. C_3H_8 D. C_3H_6

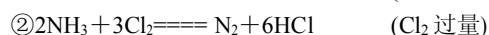
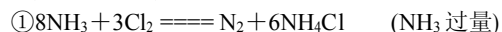
2.(★★★★)用 H_2 还原 $x \text{ g CuO}$, 当大部分固体变红时停止加热,冷却后得残留固体 $y \text{ g}$, 共用掉 $z \text{ g H}_2$, 此时生成水的质量为()

- A. $\frac{8}{9}(x-y) \text{ g}$ B. $\frac{9}{8}(x-y) \text{ g}$ C. $9z \text{ g}$ D. $\frac{9}{40}z \text{ g}$

3.(★★★★)总压强为 $3.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 时, N_2 、 H_2 混合气体(体积之比为 1:3)通入合成塔中,反应达平衡时,压强降为 $2.5 \times 10^7 \text{ Pa}$, 则平衡时混合气体中 NH_3 的体积分数为()

- A. 35% B. 30% C. $\frac{1}{4}$ D. $\frac{1}{5}$

4.(★★★★★)已知 NH_3 和 Cl_2 相遇,发生下列反应:



今向过量的 NH_3 中通入少量的 Cl_2 。若开始时 Cl_2 、 NH_3 混和气体中 Cl_2 的体积分数为 x , 混合气体反应前后的体积分别是 $a \text{ L}$ 和 $y \text{ L}$ 。则:

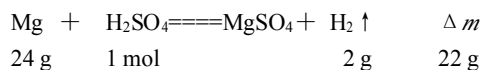
(1) x 的取值范围是_____;

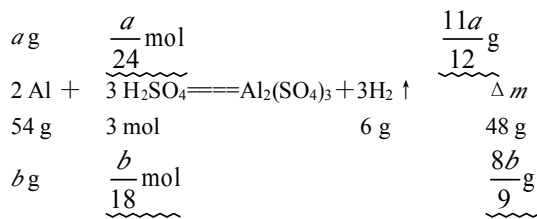
(2) y 与 x 的函数关系是_____。

附: 参考答案

难点磁场

提示: 题设条件下, H_2SO_4 过量, 则:





由反应前后天平都平衡得: $\frac{8b}{9} = \frac{11}{12}a$, 即: $32b = 33a$ ①

$$\text{由 H}_2\text{SO}_4 \text{ 过量知 } \begin{cases} \frac{a}{24} < 0.100 & \text{①} \\ \frac{b}{18} < 0.100 & \text{②} \end{cases}$$

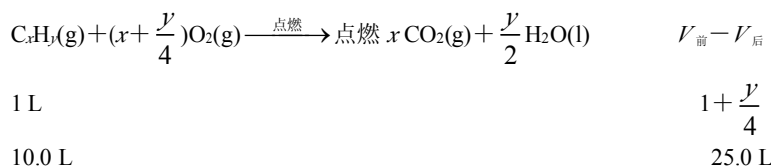
①②联立, 解得: $b < 2.48$ 。不满足③, 舍去。

①③联立, 解得: $a < 1.75$ 。满足②, 为正确答案。

答案: (1) $32b = 33a$ (2) $a < 1.75$ $b < 1.80$

歼灭难点训练

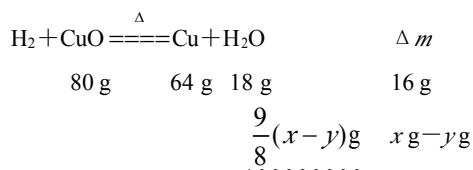
1.提示: 用体积差进行计算:



$y = 6$ 。

答案: BD

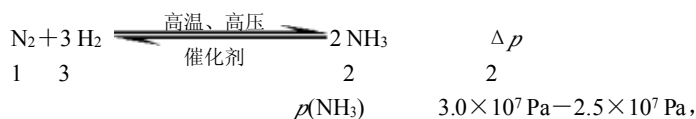
2.提示: 用固体质量差进行计算:



不可用 $x \text{ g H}_2$ 进行计算, 因为用掉的 H_2 并非全都参加了反应; 不可只用 $x \text{ g}$ 进行计算, 因为 CuO 未全部参加反应; 不可只用 $y \text{ g}$ 进行计算, 因为 $y \text{ g}$ 是 CuO 和 Cu 的质量和。

答案: B

3.提示: 本题有多种解法, 根据压强差计算尤为简捷: 由于恒温恒容下, 气体的压强比等于物质的量比, 所以:

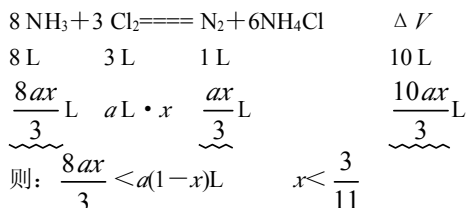


$$p(\text{NH}_3) = 0.5 \times 10^7 \text{ Pa},$$

$$\varphi(\text{NH}_3) = \frac{0.5 \times 10^7 \text{ Pa}}{2.5 \times 10^7 \text{ Pa}} = \frac{1}{5}.$$

答案: D

4.解析: NH_3 过量, Cl_2 不足, 只发生反应①:



$$\text{则: } \frac{8ax}{3} < a(1-x)\text{L} \quad x < \frac{3}{11}$$

$$y\text{L} = a\text{L} - \frac{10ax}{3}\text{L}$$

答案: (1) $0 < x < 3/11$ (2) $y = a - \frac{10ax}{3}$

难点 4.和量法

与差量法相反, 为解决问题方便, 有时需要将多个反应物(或生成物)合在一起进行计算。

●难点磁场

用和量法尝试解下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

在密闭容器中, 放入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NaOH 的固体混合物共 19.6 g, 将容器加热到 250°C , 充分反应后, 排出容器中的气体, 冷却称得剩余固体质量为 12.6 g。则原混合物中 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NaOH 的物质的量之比为()

A. $> 1:2$

B. $= 1:2$

C. $< 1:2$

D. 以上答案都不正确

●案例探究

[例题] 18.4 g NaOH 和 NaHCO_3 固体混合物, 在密闭容器中加热到约 250°C , 经充分反应后排出气体, 冷却, 称得剩余固体质量为 16.6 g。试计算原混合物中 NaOH 的质量分数。

命题意图: 考查学生的过量判断能力, 及计算混合物所含成分质量分数的能力。

知识依托: NaHCO_3 的不稳定性及碱与酸性气体的反应。

错解分析: 过量判断失误, 导致计算过程和计算结果错误。

解题思路: 发生的反应有: ① $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$,

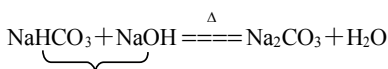
② $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (加热条件下, 不生成 NaHCO_3)

通过极限思维可知, 原固体混合物中, NaHCO_3 含量越大, 固体失重越大, NaOH 含量越大, 固体失重越小。

判断 NaHCO_3 受热分解产生的 CO_2 能否被 NaOH 完全吸收是解决问题的关键, 这首先需要写出 NaHCO_3 与 NaOH 恰好完全反应的化学方程式。

题设条件下, 固体失重: $18.4\text{ g} - 16.6\text{ g} = 1.8\text{ g}$ 。

设固体失重 1.8 g 需恰好完全反应的 NaHCO_3 和 NaOH 混合物质量为 x , 则:



$$\begin{array}{r} 124 \text{ g} \\ x \\ 18 \text{ g} \end{array} \qquad \begin{array}{r} 18 \text{ g} \\ 1.8 \text{ g} \end{array}$$

$$x = \frac{124 \text{ g} \times 1.8 \text{ g}}{18 \text{ g}} = 12.4 \text{ g} < 18.4 \text{ g}$$

可见，题设条件下反应发生后 NaOH 过量，过量 NaOH 质量为：
 $18.4 \text{ g} - 12.4 \text{ g} = 6.0 \text{ g}$ ，

$$\text{参加反应的 NaOH 质量为：} \frac{12.4 \text{ g}}{124 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 40.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.00 \text{ g}$$

原混合物中 NaOH 质量为： $6.0 \text{ g} + 4.00 \text{ g} = 10.0 \text{ g}$ ，

$$w(\text{NaOH}) = \frac{10.0 \text{ g}}{18.4 \text{ g}} \times 100\% = 54.3\%$$

答案：54.3%。

●锦囊妙计

遇到以下情形，可尝试用和量法解题：

1. 已知混合物反应前后质量，求混合物所含成分质量分数时；
2. 已知反应前后混合气体的体积，求混合物所含成分体积分数时；
3. 求反应前后气体的压强比、物质的量比或体积比时。

●歼灭难点训练

1.(★★★)某温度下，在体积一定的密闭容器中适量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 恰好完全反应。若反应产物只有 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ ，则反应前后容器中压强比应接近于()

- A. 1 : 11 B. 11 : 1 C. 7 : 1 D. 11 : 7

2.(★★★) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 和 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的混合物 190.0 g，加热至质量不再减少为止，称量所得固体质量为 128.0 g。则原混合物中 Na_2CO_3 的质量分数为_____。

3.(★★★★)取 6.60 g NaHCO_3 和 Na_2O_2 的固体混合物，在密闭容器中加热到 250℃，经充分反应后排出气体，冷却后称得固体质量为 5.30 g。计算原混合物中 Na_2O_2 的质量分数。

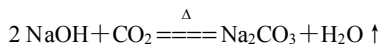
4.(★★★★★)在一密闭容器中，放入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NaOH 两种固体共 A g 将容器加热到 200℃，经充分反应后排出其中气体，冷却称得剩余固体质量为 B g，求出不同组合范围内的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NaOH 的质量填入下表。

A 与 B 关系	$m [(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$	$m(\text{NaOH})$

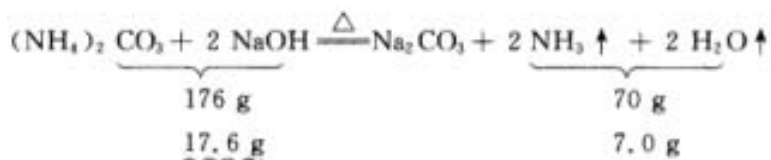
附：参考答案

难点磁场

提示：固体混合物失重： $19.6 \text{ g} - 12.6 \text{ g} = 7.0 \text{ g}$ ，题设条件下发生的反应为：



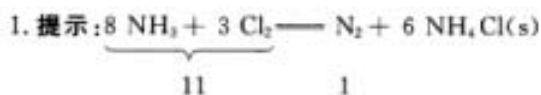
当 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 与 NaOH 恰好完全反应时，固体失重 7.0 g，所需混合物的质量可求：



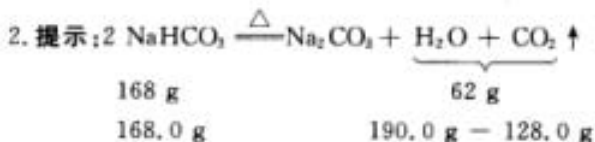
因为 $17.6\text{ g} < 19.6\text{ g}$, 所以 NaOH 过量。

答案: C

歼灭难点训练



答案: B



$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{190.0\text{ g} - 168.0\text{ g}}{190.0\text{ g}} = 11.58\%$$

答案: 11.58%

3. 解析: 发生的反应有: $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$;

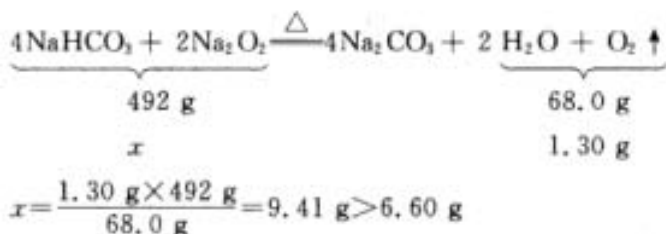
$2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \uparrow$; $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow$ 。

若 Na_2O_2 不足, 则 Na_2O_2 先吸收 CO_2 , 再吸收 H_2O 。

首先确定水是否参加了反应。

题设条件下, 固体失重: $6.60\text{ g} - 5.30\text{ g} = 1.30\text{ g}$ 。

当 Na_2O_2 与 NaHCO_3 分解生成的 CO_2 恰好完全反应时, 设固体失重 1.30 g 需这样的混合物质量为 x 。则:



可见, 原混合物中 Na_2O_2 并未将 NaHCO_3 分解生成的 CO_2 全部吸收, 也就未吸收 H_2O 。

设原混合物中 NaHCO_3 、 Na_2O_2 的物质的量分别是 a 、 b , 则:

$$a\text{NaHCO}_3 + b\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow \frac{a+2b}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{a-2b}{2}\text{CO}_2 \uparrow + \frac{a}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{b}{2}\text{O}_2 \uparrow$$

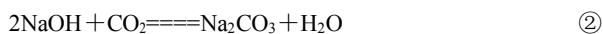
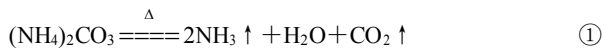
$$\left\{ \begin{array}{l} 84.0a + 78.0b = 6.60 \quad (\text{原混合物质量}) \\ 106 \times a + 2b = 5.30 \quad (\text{剩余固体质量}) \end{array} \right.$$

解得: $b=0.0200 \text{ mol}$ (a 可不求出)

$$m(\text{Na}_2\text{O}_2) = \frac{78.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.0200 \text{ mol}}{6.60 \text{ g}} \times 100\% = 23.6\%$$

答案: 23.6%

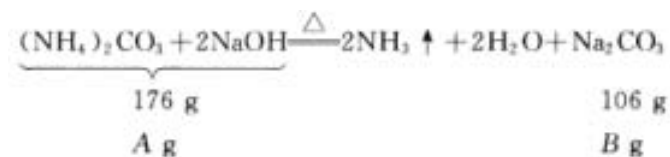
4.解析: 加热时, 容器内发生以下反应:



当①反应生成的 CO_2 与 NaOH 固体完全反应时, 可认为发生了以下反应:



(1) 当③反应发生, 且 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NaOH 恰好完全反应时,

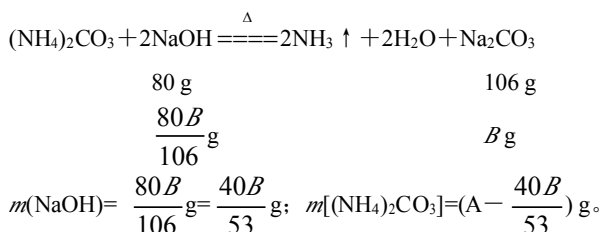


即当 $A = \frac{88B}{53} \text{ g}$ 时:

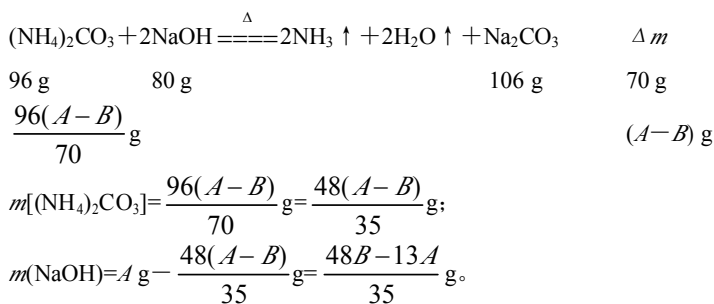
$$m[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = \frac{96A}{176} \text{ g} = \frac{6A}{11} \text{ g}, \text{ 或 } m[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = \frac{96B}{106} \text{ g} = \frac{48}{53} B \text{ g};$$

$$m[\text{NaOH}] = \frac{80A}{176} \text{ g} = \frac{5A}{11} \text{ g} \text{ 或 } m[\text{NaOH}] = \frac{80B}{106} \text{ g} = \frac{40B}{53} \text{ g}.$$

(2) 当 $A > \frac{88B}{53}$ 时, ③反应发生, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 过量, 这时同时有①反应单独发生。



(3) 当 $A < \frac{88B}{53}$ 时, ③反应发生, 且 NaOH 过量。



答案:

A 与 B 关系	$m[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$	$m(\text{NaOH})$
$A = \frac{88B}{53}$	$\frac{6A}{11}\text{g}$ 或 $\frac{48B}{53}\text{g}$	$\frac{5A}{11}\text{g}$ 或 $\frac{40B}{53}\text{g}$
$A > \frac{88B}{53}$	$A\text{g} - \frac{40B}{53}\text{g}$	$\frac{40B}{53}\text{g}$
$A < \frac{88B}{53}$	$\frac{48(A-B)}{35}\text{g}$	$\frac{48B-13A}{35}\text{g}$

难点 5. 设一法

设一法是赋值法的一种, 是解决无数值或缺数值计算的常用方法。

● 难点磁场

请试做下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

现向 1.06 g 含杂质的碳酸钠样品中加入过量的氯化氢溶液, 得到标准状况下干燥纯净的气体 2.20 L, 则该碳酸钠样品中所含杂质可能是

- A. 碳酸钡和碳酸钾
B. 碳酸钾和碳酸氢钠
C. 碳酸氢钠和碳酸氢钾
D. 碳酸钙和碳酸锌

● 案例探究

[例题] 吗啡和海洛因都是严格查禁的毒品。

(1) 吗啡中含碳 0.7158(质量分数, 下同)、氢 0.0667、氮 0.0491, 其余为氧。已知其相对分子质量不超过 300, 试求:

① 吗啡的相对分子质量; ② 吗啡的分子式。

(2) 已知海洛因是吗啡的二乙酸酯, 试求:

① 海洛因的相对分子质量; ② 海洛因的分子式。

命题意图: 考查学生根据物质内所含元素质量分数, 确定物质化学式的能力。

知识依托: 元素的质量分数与化学式的关系。

错解分析: 不注意有效数字的位数, 有效数字取舍不合理, 再根据原子个数比列式就会得出错误的结果。

解题思路: (1) 由吗啡中各元素的含量和相对分子质量, 可以断定吗啡分子中所含 N 原子数最少, 设吗啡分子中含有 1 个 N 原子, 则:

$$M_r(\text{吗啡}) = 14.0 / 0.0491 = 285 < 300$$

符合题意; 若吗啡分子中含有 2 个 N 原子, 则:

$$M_r(\text{吗啡}) = 28.0 / 0.0491 = 570 > 300$$

不符合题意。吗啡分子中含有 2 个以上的 N 原子更不可能, 可见吗啡分子中只含有一个 N 原子, 且吗啡的相对分子质量为 285。

吗啡分子中所含 C、H、O 原子个数分别为:

$$M(\text{C}) = 285 \times 0.7158 \div 12.0 = 17.0$$

$$M(\text{H}) = 285 \times 0.0667 \div 1.00 = 19.0$$

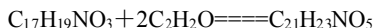
$$M(\text{O}) = 285(1.0000 - 0.7158 - 0.0667 - 0.0491) \div 16.0 = 3.00$$

吗啡的分子式为: $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ 。

(2) 生成二乙酸酯的反应可表示为:



显然，海洛因分子比吗啡分子多了 2 个 C_2H_2O 基团，则海洛因的分子式为：



海洛因的相对分子质量为：

$$M_r(\text{海洛因}) = 12 \times 21 + 1 \times 23 + 14 \times 1 + 16 \times 5 = 369。$$

答案：(1)①285；② $C_{17}H_{19}NO_3$ 。(2)①369；② $C_{21}H_{23}NO_5$ 。

●锦囊妙计

遇到下列情况，可用设一法：

1. c 、 w 、 ρ 间的相互转化；
2. 根据质量分数确定化学式；
3. 确定样品中杂质的成分。

●歼灭难点训练

1.(★★★)某硫酸溶液的物质的量浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，溶质的质量分数为 w ，试求此溶液的密度。

2.(★★★)已知某硫酸铜溶液的物质的量浓度为 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，密度为 $1.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，试求该溶液的质量分数。

3.(★★★★)称取可能含有 Na、Mg、Al、Fe 的金属混合物 12 g，放入足量盐酸中，可得到标准状况下 H_2 的体积为 11.2 L，据此回答下列问题：

- (1)以上四种金属，一定含有的是_____；
- (2)以上四种金属，可能含有的是_____；
- (3)能否确定一定不含有某种金属？

4.(★★★★★)1924 年，我国药物学家从中药麻黄中提出了麻黄素，并证明麻黄素具有平喘作用。将其予以合成，制作中成药，可解除哮喘病人的痛苦。

取 10.0 g 麻黄素完全燃烧可得到 26.67 g CO_2 和 8.18 g H_2O ，并测得麻黄素中含 N：8.48%。

- (1)试确定麻黄素的最简式_____。
- (2)若确定麻黄素的分子式还缺少一个条件，该条件是_____。

附：参考答案

难点磁场

解析：若为 1.06 g 纯净的碳酸钠经题设过程可得到标准状况下干燥纯净的气体 2.24 L；而题设条件下，1.06 g 含杂质的碳酸钠样品仅得到标准状况下干燥纯净的气体 2.20 L，可见，等质量的碳酸钠和杂质分别与过量盐酸作用，碳酸钠产生二氧化碳多，杂质产生二氧化碳少；则题设条件下产生等量的二氧化碳气体所需碳酸钠的质量小，所需杂质质量大。

为方便计算，设生成 1 mol 二氧化碳，则需要题中所列物质的质量分别是：

$Na_2CO_3 \sim CO_2$	$BaCO_3 \sim CO_2$	$K_2CO_3 \sim CO_2$	$NaHCO_3 \sim CO_2$
106 g 1 mol	197 g 1 mol	138 g 1 mol	84 g 1 mol
$KHCO_3 \sim CO_2$	$CaCO_3 \sim CO_2$	$ZnCO_3 \sim CO_2$	
100 g 1 mol	100 g 1 mol	125 g 1 mol	

所需碳酸钡和碳酸钾的质量都大于碳酸钠的质量，A 项可选；所需碳酸氢钠和碳酸氢钾的质量都小于碳酸钠的质量，C 项不可选；生成 1 mol 二氧化碳所需碳酸钾和碳酸氢钠混合物的质量介于 84 g ~ 138 g 之间，所需碳酸钙和碳酸锌混合物的质量介于 100 g ~ 125 g 之间，都有小于 106 g 的可能，故 B、D 项都不可选。

答案：A

歼灭难点训练

1.提示: 设 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 的体积为 1 L, 则:

$$m(\text{硫酸溶液})=c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L} \times 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \div w=98 c/w \text{ g}$$

$$\text{硫酸溶液的密度为: } \rho(\text{硫酸溶液})=98 c/w \text{ g} \div 1000 \text{ mL}=0.098 c/w \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{答案: } \frac{0.098c}{w} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

2.提示: 为方便计算, 设有硫酸铜溶液 1 L, 则硫酸铜的质量为:

$$m(\text{硫酸铜})=0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L} \times 160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}=8.0 \text{ g}$$

$$\text{硫酸铜溶液的质量为: } m(\text{硫酸铜溶液})=1.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 1000 \text{ mL}=1.08 \times 10^3 \text{ g}$$

$$\text{硫酸铜的质量分数为: } w(\text{硫酸铜})=8.0 \text{ g} \div (1.08 \times 10^3 \text{ g})=0.0074(\text{或 } 0.0073).$$

$$\text{答案: } 0.0074(\text{或 } 0.0073)$$

3.提示: 摩尔电子质量法(设一法的一种): 金属的摩尔电子质量是指金属在反应中失去单位物质的量的电子的质量, 其单位通常用 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示。由题意:

$$n(\text{H}_2)=\frac{11.2 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}=0.500 \text{ mol}$$

反应中得失电子的物质的量为:

$$n(\text{e}^-)=1.00 \text{ mol} \text{ 则:}$$

物质	Na	Mg	Al	Fe	混合物
$\frac{\text{摩尔电子质量}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	23	12	9	28	12

混合物的平均摩尔电子质量为 $12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则一定含有比其摩尔电子质量小的物质(Al), 也一定含有比其摩尔电子质量大的物质(Na 或 Fe, 不能确定), 是否含 Mg 也不能确定。

答案: (1)Al (2)Mg、Fe、Na (3)不能

4.提示: 设麻黄素分子中含有 1 个 N 原子, 则:

$$M(\text{麻黄素})=\frac{14.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.0848}=165 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{由于: } n(\text{CO}_2)=\frac{26.67 \text{ g}}{44.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}=0.6061 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O})=\frac{8.18 \text{ g}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}=0.454 \text{ mol}$$

$$\text{则 } 1 \text{ mol 麻黄素中: } n(\text{C})=\frac{0.6061 \text{ mol}}{10.0 \text{ g}} \times 165 \text{ g}=10.0 \text{ mol,}$$

$$n(\text{H})=\frac{0.4541 \text{ mol}}{10.0 \text{ g}} \times 165 \text{ g} \times 2=15.0 \text{ mol}$$

再设麻黄素的分子式为： $C_{10}H_{15}NO_x$ ，则 $x=$

$$\frac{165\text{ g} - 12.0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10.0\text{ mol} - 1.00\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 15.0\text{ mol} - 14.0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.00\text{ mol}}{16.0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$=1.000\text{ mol}$

最简式可得。借鉴例题可知 (2) 答案，但已知麻黄素的式量范围不一定能求出麻黄素的化学式。

答案：(1) $C_{10}H_{15}NO$ (2) M (麻黄素)(即麻黄素的式量)

难点 6. 奇偶数法

奇偶数法是利用数字间的奇、偶性规律，探讨试题答案的一种巧解方法。

● 难点磁场

试利用数字间的奇偶性规律巧解下面题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

某金属单质跟一定浓度的硝酸反应，假定只产生单一的还原产物。当参加反应的单质与被还原硝酸的物质的量之比为 2:1 时，还原产物是()

A. NO_2 B. NO C. N_2O D. N_2

● 案例探究

[例题] 若短周期中的两种元素可以形成原子个数比为 2:3 的化合物，则这两种元素的原子序数之差不可可能是

A.1 B.3 C.5 D.6

命题意图：主要考查学生对元素周期表“奇偶数”规律的认识或考查学生对元素周期表特殊元素性质的认识。

知识依托：元素周期表。

错解分析：不了解元素周期表的奇偶性规律，利用其他方法解题得出错误答案。

解题思路：本题有多种解题方法，其中最简捷的是奇偶数法。

方法 1(枚举法)：IIA 族元素 Be、Mg 与 VA 族元素 N、P 形成的化合物符合题干要求，其中 Mg_3N_2 中 Mg 与 N 原子序数差 5。IIIA 族元素 B、Al 与 VIA 族元素 O、S 形成的化合物亦符合题干要求，其中 Al_2O_3 中 Al 与 O 原子序数差 5， Al_2S_3 中 Al 与 S 原子序数差 3。欲找差值为 1 的化合物，需从变价元素中找，如 N_2O_3 中 N 与 O 原子序数差 1。选 D 项。

方法 2(奇偶数法)：由于两种元素形成的化合物中原子个数之比为 2:3，则可断定一种元素处于奇数族，另一种元素处于偶数族，奇数族原子序数为奇数，偶数族为偶数，奇数与偶数差值是奇数。观察备选项，可知选 D 项。

答案：D

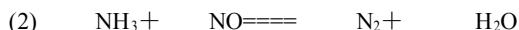
● 锦囊妙计

下列问题的解决过程中，可能用到奇偶数法：

1. 某些化学方程式的配平；
2. 化合物的分子式与原子序数的推定；
3. 化学反应中化合价的升降数值；
4. 化合价与分子式的关系；
5. 有机分子中 H 等原子的个数。

● 歼灭难点训练

1.(★★★)配平下列化学方程式:



2.(★★★★)单质 M 能和热浓硫酸反应,若参加反应的单质与 H_2SO_4 的物质的量之比为 1:4,则该元素在反应后显示的化合价可能是()

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

3.(★★★★)某金属元素 R 最高价氟化物的相对分子质量为 M_1 ,其最高价硫酸盐的相对分子质量为 M_2 。设此元素最高正价为 n ,则 n 与 M_1 、 M_2 的关系可能是()

- A. $n=(M_2-2M_1)/58$ B. $n=(M_2-M_1)/29$
C. $n=(2M_2-M_1)/58$ D. $n=(M_2-M_1)/58$

4.(★★★★★)已知某有机物 A 的式量为 128。

(1)若 A 物质中只含有碳、氢、氧三种元素,且 A 分子中含有一个酯的结构(—C—O—),则 A 的分子式为 $\underline{\hspace{2cm}}$,结构简式为 $\underline{\hspace{2cm}}$ (任写出一种)。

(2)若 A 物质中只含有碳、氢、氮三种元素,且 A 分子中氮原子数目最少,则 A 的分子式为 $\underline{\hspace{2cm}}$,若 A 分子中有一个由氮原子和其他碳原子形成的六元环,则 A 的结构简式为 $\underline{\hspace{2cm}}$ (任写一种)。

附: 参考答案

难点磁场

解析:由题意知,2个金属原子失去的电子,将被1个 HNO_3 分子中 +5 价的 N 原子得到,由于2个金属原子失去的电子数一定是偶数,所以得到偶数个电子的这个 +5 价的 N 原子反应后化合价一定是奇数。与各选项对照,可知 C 项可选。

答案: C

歼灭难点训练

1.(1)2 2 3 (2)4 6 5 6

2.解析:单质 M 和热浓 H_2SO_4 反应, H_2SO_4 被还原为 SO_2 ,硫元素化合价降低总数必为偶数,则 M 元素化合价升高总数必为偶数。由题意知: $n(\text{M}):n(\text{H}_2\text{SO}_4)=1:4$,可见 M 化合价变化应为偶数,这样可淘汰 B、D 项选项。具体分析 A、C 知 A 项(如单质碳)可选,而 C 项不可选。

答案: A

3.解析:此题须讨论 n 为奇、偶数两种情况。

(1)若 n 为奇数,则其氟化物和硫酸盐的化学式分别是: RF_n 、 $\text{R}_2(\text{SO}_4)_n$ 。

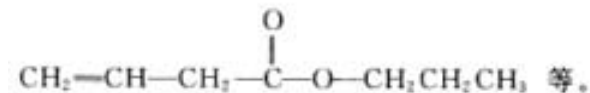
$$\text{由题意得: } \begin{cases} R+19n=M_1 \\ 2R+96n=M_2 \end{cases}, \text{解得: } n=\frac{M_2-2M_1}{58}.$$

(2)若 n 是偶数,则其氟化物和硫酸盐的化学式分别是: RF_n 、 $\text{R}(\text{SO}_4)_{n/2}$ 。

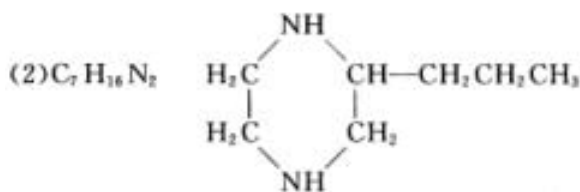
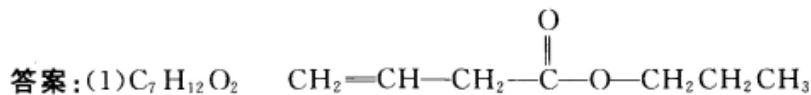
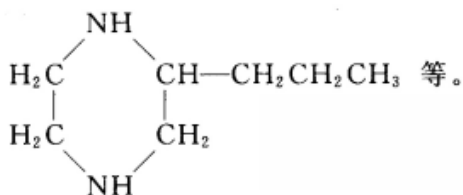
$$\text{由题意得: } \begin{cases} R+19n=M_1 \\ R+48n=M_2 \end{cases}, \text{解得 } n=\frac{M_2-M_1}{29}.$$

答案: AB

4.提示: (1)含有一个酯键的 A 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$,其结构有多种,如:



(2) A 式量 128 是偶数, 决定了 A 分子中氮原子数目是偶数, 因为当 A 分子中氮原子数目是奇数时, 不论氮原子存在于硝基还是氨基中, A 式量都是奇数。则 A 分子中最少含有 2 个氮原子, A 分子式可为 $C_7H_{16}N_2$, 其结构简式有多种, 如:



难点 7 关系式法

关系式法是根据化学方程式计算的诸法中较主要的一种方法, 它可以使多步计算化为一步而完成。

● 难点磁场

请用关系式法解决下列问题, 然后自我界定学习本篇是否需要。

将 a g 铁和 b g 硫粉混合均匀, 隔绝空气加强热, 充分反应后, 再将所得固体混合物放入足量稀 H_2SO_4 中, 试求产生的气体在标准状况下的体积(用含 a 或 b 的代数式表示)。

● 案例探究

[例题] 用黄铁矿可以制取 H_2SO_4 , 再用 H_2SO_4 可以制取化肥 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。煅烧含 FeS_2 80.2% 的黄铁矿 75.0 t, 最终生产出 79.2 t $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。已知 NH_3 的利用率为 92.6%, H_2SO_4 的利用率为 89.8%, 试求黄铁矿制取 H_2SO_4 时的损失率。

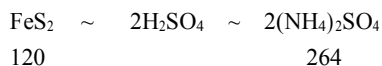
命题意图: 主要考查学生利用关系式法解题的能力, 同时考查学生对转化率、损失率的理解和认识。

知识依托: H_2SO_4 的工业制法、 NH_3 与 H_2SO_4 的反应。

错解分析: 不能准确理解利用率的含义而错解。

解题思路: 首先须搞清 H_2SO_4 的利用率与 FeS_2 利用率的关系。 H_2SO_4 的利用率为 89.8%, 与 H_2SO_4 的利用率是 100%、 FeS_2 的利用率为 89.8% 是等价的。并排除 NH_3 利用率的干扰作用。

其次, 根据 S 原子守恒找出已知量 FeS_2 与未知量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的关系(设黄铁矿的利用率为 x):



$$75.0 \text{ t} \times 80.2\% \times 89.8\% \cdot x = 79.2 \text{ t}$$

$$x = 66.6\%$$

黄铁矿的损失率为： $1.00 - 66.6\% = 33.4\%$ 。

答案：33.4%

●锦囊妙计

凡反应连续进行，上一步反应的产物为下一步反应的反应物的反应，绝大多数可用关系式法解决。寻找关系式的方法，一般有以下两种：

1. 写出各步反应的方程式，然后逐一递进找出关系式；
2. 根据某原子守恒，直接写出关系式。

●歼灭难点训练

1.(★★★)在 O_2 中燃烧 0.22 g 硫和铁组成的化合物，使其中的硫全部转化为 SO_2 ，将这些 SO_2 全部转化为 SO_3 ，生成的 SO_3 完全被 H_2O 吸收。所得 H_2SO_4 可用 10.0 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 完全中和，则原化合物中硫元素的质量分数为_____。

2.(★★★★)将 23.0 g 石英与 60.0 g 石灰石在高温下灼热，试求产生的气体在标准状况下的体积。

3.(★★★★)已知某厂每天排出 10000 m^3 尾气(已折算为标准状况)，内含 0.268%(体积分数的) SO_2 ， SO_2 可完全转化为 H_2SO_4 ，若用黄铁矿来生产同样多的 H_2SO_4 ，则需要多少克含 FeS_2 78.2% 的黄铁矿？

4.(★★★★)某化肥厂以氨为原料制备 NH_4NO_3 ，已知由氨制 NO 的产率是 96%， NO 制硝酸的产率是 92%，求制硝酸所用去的氨的质量占总耗氨的质量分数是多少？

附：参考答案

难点磁场

提示：不论 Fe 过量与否，只要有 1 个 Fe 原子最终就产生 1 个气体分子，这个气体分子可能是 H_2S ，也可能是 H_2 。则：

$$n(\text{气体}) = n(\text{Fe}) = \frac{a}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{a}{56} \text{ mol}$$

$$V(\text{气体}) = 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{a}{56} \text{ mol} = 4a \text{ L}。$$

答案：4aL

歼灭难点训练

1.提示： $\text{S} \sim \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 2\text{NaOH}$

$$n(\text{S}) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} \times 0.010 \text{ L} \times 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0025 \text{ mol}，$$

$$n(\text{S}) = \frac{0.0025 \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.22 \text{ g}} = 0.36。$$

答案：0.36

2.提示：不论 CaCO_3 过量与否，只要有 1 个 CaCO_3 “分子”最终就会产生 1 个 CO_2 分子。则：

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = \frac{60.0 \text{ g}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.600 \text{ mol}$$

$$V(\text{CO}_2) = 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.600 \text{ mol} = 13.4 \text{ L}。$$

答案: 13.4 L

3.提示: 只需找出 SO_2 与 FeS_2 的关系



$m(\text{黄铁矿}) = 9.18 \times 10^4 \text{ g}$ 。

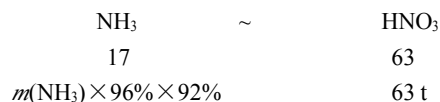
答案: $9.18 \times 10^4 \text{ g}$

4.解析: 将本题分解为两步计算, 并辅以一定的数值, 可以化繁为简。

根据合成 NH_4NO_3 的反应: $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3$

可知当合成 80 t NH_4NO_3 时, 需要用 63 t HNO_3 吸收 17 t 的 NH_3 。

(1)先求制备 63 t HNO_3 需要的 NH_3



$m(\text{NH}_3) = 19 \text{ t}$ 。

(2)再求制备 80 t NH_4NO_3 时, 生产 HNO_3 所用 NH_3 占耗 NH_3 总量的质量分数:

$$w = \frac{19 \text{ t}}{19 \text{ t} + 17 \text{ t}} = 0.53。$$

答案: 0.53

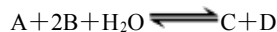
难点 8. 虚拟法

所谓虚拟法, 就是在分析或解决问题时, 根据需要和可能, 虚拟出能方便解题的对象, 并以此为中介, 实现由条件向结论转化的思维方法。

● 难点磁场

请试做下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

A、B、C、D 为四种易溶物质, 它们在稀溶液中建立如下平衡:



当加水稀释时, 平衡向_____ (填“正”或“逆”)反应方向移动, 理由是_____。

● 案例探究

[例题] 600 K 时, 在容积可变的透明容器内, 反应 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 达到平衡状态 A。保持温度不变, 将容器的容积压缩成原容积的一半, 达到平衡状态 B。

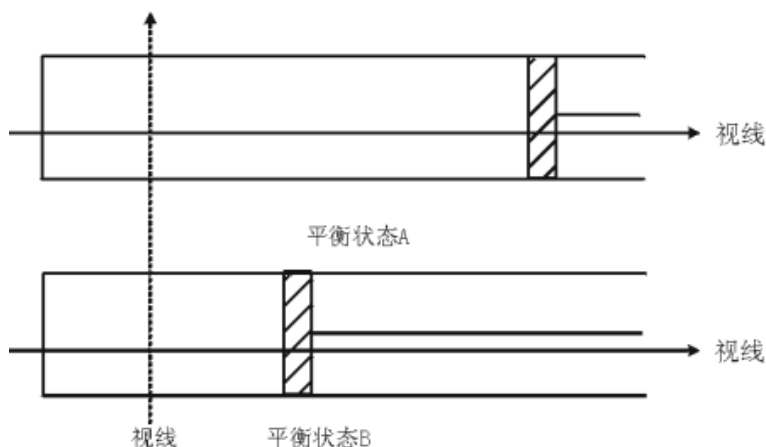


图 8—1

(1)按图 8—1 所示的虚线方向观察，能否看出两次平衡容器内颜色深浅的变化？并请说明理由。

答：_____

(2)按图 8—1 所示的实线方向观察(活塞无色透明)，能否看出两次平衡容器内颜色深浅的变化？并请说明理由。

答：_____

命题意图：考查学生对平衡移动及有色气体浓度被等知识的认识。

知识依托：勒夏特列原理。

错解分析：从实线方向观察，根据 A、B 两状态下的 I_2 的浓度关系：

$$c_B(I_2) = 2c_A(I_2)$$

误以为能观察到容器内颜色的变化。

解题思路：状态 A 与状态 B 的不同点是： $p_B = 2p_A$ ，但题设反应是气体物质的量不变的反应，即由状态 A 到状态 B，虽然压强增大到原来的 2 倍，但是平衡并未发生移动，所以对体系内的任何一种气体特别是 $I_2(g)$ 而言，下式是成立的： $c_B [I_2(g)] = 2c_A [I_2(g)]$ 。

对第(2)小问，可将有色气体 $I_2(g)$ 沿视线方向全部虚拟到活塞平面上——犹如夜晚看碧空里的星星，都在同一平面上。则视线方向上的 I_2 分子多，气体颜色就深；反之，则浅。

答案：(1)可以观察到颜色深浅的变化。由于方程式两边气体物质的物质的量相等，容积减半，压强增大到 2 倍时， $I_2(g)$ 及其他物质的物质的量均不变，但浓度却增大到原来的 2 倍，故可以看到 $I_2(g)$ 紫色加深。

(2)不能观察到颜色深浅的变化。因为由状态 A 到状态 B，平衡并未发生移动，尽管 $c_B [I_2(g)] = 2c_A [I_2(g)]$ ，但 $n_B [I_2(g)] = \frac{1}{2} n_A [I_2(g)]$ ，即视线方向上可观察到的 $I_2(g)$ 分子数是相同的，故不能观察颜色深浅的变化。

● 锦囊妙计

化学中，虚拟法的应用是广泛的，除可虚拟物质状态外，还有很多可用虚拟法解决的问题，如①配平复杂氧化还原反应时，可将复杂化合物中各元素的化合价皆虚拟为零；②虚拟出某些混合物的“化学式”；③虚拟出某些解题时用到的数据；④虚拟出解题需要的某些条件；⑤虚拟反应过程；⑥虚拟反应结果等等。

$\text{FeCl}_3(\text{aq})$, 使溶液中 Fe^{3+} 浓度增大, 平衡则向正反应方向移动, 溶液颜色变深。A、D 项皆不可选。

对于 B、C 选项, 因平衡体系中的水量发生了改变, 导致溶液中所有溶质的浓度或同等程度地增大, 或同等程度地减小; 若要判断平衡移动的方向, 从浓度的改变来看, 似无从下手。如果我们变换一下思路, 将上列平衡体系中的 Fe^{3+} 、 SCN^- 和 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 均虚拟为气态物质(虚拟其状态), 则向平衡体系中加入水, 可认为增大了容器的容积, 即减小了气体反应物的压强(或浓度), 平衡就向气体体积扩大的方向(即上列反应的逆反应方向)移动, 这样液体颜色就会变浅。可见 B 项可选而 C 项不可选。

若采用极限思维, 对于 B 选项, 可作如下设想: 加入的水不是很少而是很多, 这样上列平衡体系中, Fe^{3+} 与 SCN^- 相互碰撞结合成 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 分子的机会越稀越少, 而 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 分子电离成 Fe^{3+} 和 SCN^- 的机会则越来越多, 无疑是加水的结果, 平衡是向逆反应方向移动的, 故而溶液颜色变浅。

答案: B

3.解析: 容器容积缩小, 反应气体压强增大, 合成尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 的反应向正反应方向移动, 由反应方程式知, 气体物质的量每减少 2 mol, 就有 60 g 尿素生成——固体质量增加 60 g, 气体质量减少 60 g。那么, 可将平衡向右移动的结果虚拟为: 将 $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的气体从反应容器中移出。

由于原混合气体平均式量 $\overline{M}_r(\text{A})$ 介于 $M_r(\text{NH}_3)$ 、 $M_r(\text{CO}_2)$ 、 $M_r(\text{H}_2\text{O})$ 中最大者(44)与最小者(17)之间, 故有以下讨论:

(1)若 $\overline{M}_r(\text{A}) > 30$, 则移走 $M_r=30$ 的气体后, 剩余气体平均式量增大, 故有 $\overline{M}_r(\text{B}) > \overline{M}_r(\text{A})$

(2)若 $\overline{M}_r(\text{A})=30$, 则 $\overline{M}_r(\text{B})= \overline{M}_r(\text{A})$,

(3)若 $\overline{M}_r(\text{A}) < 30$, 则 $\overline{M}_r(\text{B}) < \overline{M}_r(\text{A})$

因为原混合气体的平均式量在题设条件下无法确定, 所以新平衡建立后气体平均式量数值的变化无法确定。

答案: D

评注: 若将“一定”改为: 可能, 则 A、B、C、D 四备选项都可选。

4.解析: (1)加入 Ag^+ 降低 Cl^- 浓度, 可使平衡向左移动。

将水虚拟为容器, 将离子虚拟为气体, 则加“水——容器”容积扩大, 平衡向气体体积扩大的方向, 即本反应的逆反应方向移动。

(2)由美学知识可知, 蓝黄相混可得绿色。这样, 平衡向右移动, 可使溶液由蓝变绿。由(1)知, 加水 CuCl_2 浓度降低, 平衡向左移动; 则增大 CuCl_2 的浓度(或 Cu^{2+} 的浓度, 或 Cl^- 的浓度)平衡向右移动。

答案: (1)加水 加 $\text{AgNO}_3(\text{s})$ [或 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$]

(2)加 $\text{CuCl}_2(\text{s})$ [或浓 $\text{CuCl}_2(\text{aq})$] 加 $\text{NaCl}(\text{s})$ [或浓 $\text{NaCl}(\text{aq})$]等]

难点 9. 混合气体组成的讨论

已知混合气体中元素的质量比, 确定混合气体的组成有一种巧妙的方法, 把握了这种方法就能化解这类难题。

● 难点磁场

请试做下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

常温下, A 和 B 两种气体组成的混合物(工业制盐酸过程中产出的一种气体混合物)

中 $[M_r(A) < M_r(B)] =$, 只含有 H、Cl 两种元素, 而且不论 A 和 B 以何种比例混合, H 和 Cl 的质量总是大于 2:71, 试确定 A 为_____, B 为_____, 并简析此混合气体中有 A 的形成过程_____。

● 案例探究

[例题] 常温下 A 和 B 两种气体组成混合气体(A 的相对分子质量大于 B 的相对分子质量), 经分析混合气体中只含有氮和氢两种元素, 而且不论 A 和 B 以何种比例混合, 氮和氢的质量比总大于 14/3。由此可确定 A 为_____, B 为_____, 其理由是_____。

若上述混合气体中氮和氢的质量比为 7:1, 则在混合气体中 A 和 B 的物质的量之比为_____; A 在混合气体中的体积分数为_____%。

命题意图: 主要考查学生根据题设确定混合物成分的能力。

知识依托: NH_3 中 N、H 元素的质量比。

错解分析: 审题不严, 计算出了 A 的质量分数, 或计算出了 B 的体积分数。

解题思路: 解答此题, 首先考虑氮、氢两元素组成的化合物 NH_3 , 分析 NH_3 中氮氢质量比。 NH_3 中, $m(\text{N}):m(\text{H})=14:3$ 。题设条件下, $m(\text{N}):m(\text{H}) > 14:3$, 这只能在 NH_3 中混入 N_2 即可。由题意, $M_r(A) > M_r(B)$, 所以 A 为 N_2 , B 为 NH_3 , 因 $M_r(\text{N}_2)=28$, $M_r(\text{NH}_3)=17$ 。

设混合气体中 A 和 B 的物质的量之比为 $x:y$ 。由题意, “ $x\text{N}_2+y\text{NH}_3$ ” 中, $14(2x+y):3y=7:1$, 解得, $x:y=1:4$ 。 $\varphi(\text{A})=1 \div (1+4)=20\%$ 。

答案: N_2 NH_3 纯 NH_3 中氮和氢质量比为 14/3, 在纯 NH_3 中混入任何比例的 N_2 , 都将使氮和氢质量比大于 14/3 1:4 20。

● 锦囊妙计

已知某气体混合物由两种元素组成, 且知这两种元素的质量比大于(或小于) a/b , 如何确定组成混合物的成分。其方法是: 变不等(大于或小于)为相等, 找出两元素(A 和 B)质量比等于 a/b 的化合物(A_xB_y)。若混合物中 A、B 两元素质量比大于 a/b , 则在 A_xB_y 中混入 A(g) 或 $\text{A}_{(x+m)}\text{B}_y(\text{g})$ 符合要求; 若混合物中 A、B 两元素质量比小于 a/b , 则在 A_xB_y 中混入 B(g) 或 $\text{A}_x\text{B}_{(y+m)}$ 符合要求。(x, y, m ∈ N)

● 歼灭难点训练

1.(★★★)下列各组混合气体中, C、H 元素质量比可能最小的是()

A. H_2 和 CH_4

B. CH_4 和 C_2H_6

C. C_2H_2 和 C_2H_4

D. C_3H_4 和 C_4H_8

2.(★★★★)将例题中的“氮”改为“碳”; 将“质量比总大于 14/3”改为“质量比总小于 3:1”将“质量比为 7:1”改为: “9:4”。其他同例题, 试求之。

3.(★★★★)常温常压下, 由 A、B 组成的混合气体 $[M_r(A) > M_r(B)]$, 经分析混合气体中只含碳和氧两种元素。A 和 B 不论以何种比例混合, 若碳氧质量比总大于 3:8, 则 A_1 为_____, B_1 为_____; 若碳氧质量比总小于 3:8, 则 A_2 为_____, B_2 为_____。

若 B_1 和 B_2 常温混合后,碳氧质量比总小于 $3:8$ 时, B_1 、 B_2 必须满足的关系是 $n(B_1):n(B_2)$ _____。

4.(★★★★★)常温常压下, A 和 B 两种气体组成的混合气体 [$M_r(A) > M_r(B)$], 经分析混合气体中只含有氮和氧两种元素, 而且不论 A 和 B 以何种比例混合, 氮和氧的质量比总小于 $7:4$ 。符合以上关系的 A、B 可能有多种, 请将正确答案填入下表, 可不填满, 也可扩填, 但填入错误的要扣分。

组合	①	②	③	④	⑤
A					
B					

(注意: A 在上, B 在下, 不可无序乱填)

若混合气体中氮氧质量比恰好为 $7:2$, 则 A 为_____, B 为_____;
 $n(A):n(B)=$ _____。

附: 参考答案

难点磁场

提示: $2:71$ 恰为 HCl 气体中 H 元素和 Cl 元素的质量比, 可见混合物应为 H_2 和 HCl 的混合气体。生产 HCl 时, 可使 H_2 在 Cl_2 中燃烧, 也可使 Cl_2 在 H_2 中燃烧, 工业上采用后者。可以减少环境污染, 保障生产安全。

答案: H_2 HCl 工业制盐酸过程中所得混合气体中有 H_2 , 是由于 Cl_2 在过量 H_2 中燃烧的结果。

歼灭难点训练

1.提示: C、H 质量比最小, 则含 H 元素可能最多。A 中 H_2 无限多时, C、H 元素比最小。

答案: A

2.解析: 解答此题, 首先从碳、氢元素形成的化合物中寻找碳氢元素质量比为 $3:1$ 者。 CH_4 中, $m(C):m(H)=12:4=3:1$ 。题设条件下, $m(C):m(H)<3:1$, 这只能在 CH_4 中混入 H_2 (CH_4 中若混入其他碳氢化合物, 如 C_2H_2 , 只能使 $m(C):m(H)>3:1$)。由于 $M_r(A) > M_r(B)$, 所以 A 为 CH_4 , B 为 H_2 。

设混合气体中 A、B 物质的量分别为 x 和 y 。则“ xCH_4+yH_2 ”中, $12x:(4x+2y)=9:4$, 解得, $x:y=3:2$, $\varphi(A)=(3\div5)\times 100\%=60\%$ 。

答案: A: CH_4 B: H_2 CH_4 中碳氢质量比为 $3:1$, 是气态烃中碳、氢质量比最小的, 若使碳氢质量比比 $3:1$ 还要小, 只有在 CH_4 中混入 H_2 才能满足要求 $3:2$ 60%

3.解析: 碳氧形成的化合物有 CO_2 和 CO 。 CO 中, $m(C):m(O)=12:16=3:4$; CO_2 中, $m(C):m(O)=12:32=3:8$ 。若要使混合气体中碳氧质量比总大于 $3:8$, 只须在 CO_2 中混入 CO 即可; 若要使混合气体中碳氧质量比总小于 $3:8$, 只须在 CO_2 中混入 O_2 即可。可见, A_1 为 CO_2 , B_1 为 CO ; A_2 为 CO_2 , B_2 为 O_2 。

设符合条件的 B_1 、 B_2 混合气体中, B_1 、 B_2 的物质的量分别为 x 和 y , 由题意, “ $xCO+yO_2$ ”中, $12x:(16x+32y)<3:8$, 解得, $x:y<2:1$ 。

答案: CO_2 CO CO_2 O_2 $n(B_1):n(B_2)<2:1$ 。

4.解析: 氮、氧两元素可形成多种化合物, 如 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 $NO_2(N_2O_4)$ 、 N_2O_5 。其中, N_2O 气体中, $n(N):n(O)=28:16=7:4$; 其余气体含氧量逐渐升高, 因而 $n(N):n(O)<7:4$ 。这样, 在 N_2O 气体中混入 NO 、 N_2O_3 、 $NO_2(N_2O_4)$ 、 N_2O_5 以及 O_2 中的一种, 皆可使所得混合气体中 $n(N):n(O)<7:4$ 。

当 $n(N):n(O)=7:2>7:4$ 时, 只有在 N_2O 中混入适量 N_2 才行。设混合气体中 N_2O 和 N_2 的物质的量分别为 x 和 y 。则“ xN_2O+yN_2 ”中, $(28x+28y):16x=7:2$, 解得

(2) 求出 $\frac{w_1 + w_2}{2}$ ，并在数轴上标示出来。

(3) 标出 $w_{混}$ ： $w_{混}$ 在 $\frac{w_1 + w_2}{2}$ 与 $\rho_{大}$ 的液体的质量分数之间。

答案：C

评注：方法 2 是方法 1 的一种升华。

● 锦囊妙计

1. 等质混

两种同溶质液体(或某溶液与水)等质量混合时：

$$w_{混} = \frac{w_1 + w_2}{2}$$

2. 等体混

两种同溶质液体(或某溶液与水)等体积混合时：

$$w_{混} \in \left[\frac{w_1 + w_2}{2}, M(\rho_{大}) \right]$$

具体解题时，常用数轴表示法。

● 歼灭难点训练

1.(★★★)有甲、乙两种 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ ，甲中 H_2SO_4 的质量分数为 $3a\%$ ，乙中 H_2SO_4 的质量分数为 $a\%$ ，取甲、乙两溶液等体积混合，搅拌均匀后所得 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 中溶质的质量分数()

A. $>2a\%$ B. $<2a\%$ C. $=2a\%$ D. 无法确定

2.(★★★)将上题中的“ $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ ”改为“氨水”；其余不变，试选之。()

3.(★★★★)有甲、乙两种水的乙醇溶液，甲中水的质量分数为 25% ，乙中水的质量分数为 15% ，将甲、乙两种溶液各取 100 mL 混合，则所得溶液中水的质量分数()

A. >0.80 B. <0.80 C. >0.20 D. <0.20

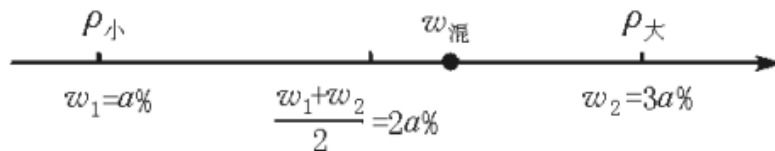
4.(★★★★★)在 100 g 浓度为 $18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 密度为 $\rho (\text{g}/\text{cm}^3)$ 的浓硫酸中加入一定量的水稀释成 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸，则加入水的体积为()

A. $<100 \text{ mL}$ B. $=100 \text{ mL}$ C. $>100 \text{ mL}$ D. $=\frac{100}{\rho} \text{ mL}$

附：参考答案

难点磁场

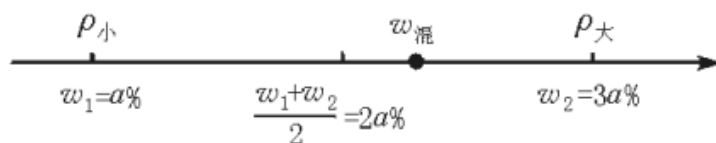
提示：氨水越浓密度越小。因为 $\rho_1 > \rho_2$ ，所以 $w_{混}$ 离 w_1 更近，即 $w_{混} < 0.125$ 。



答案: C

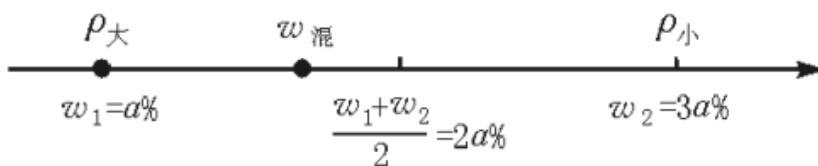
歼灭难点训练

1.提示:



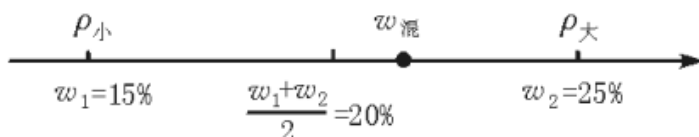
答案: A

2.提示:



答案: B

3.提示: 水的酒精溶液密度小于 1, 即水越多, 密度越大。则:



答案: BC

4.解析: 由题意知, 稀释结果, 溶液的物质的量浓度成为原来的一半, 则溶液的体积成为原溶液体积的 2 倍。18 mol · L⁻¹ 浓 H₂SO₄ 密度比水的密度 1 g · cm⁻³ 大的多: ρ(浓 H₂SO₄)=1.8 g · cm⁻³, 100 g 该浓 H₂SO₄ 体积 V 比 100 mL 小得多: V(浓

H₂SO₄) = $\frac{100 \text{ g}}{\rho \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = \frac{100}{\rho} \text{ mL} = \frac{100}{1.8} \text{ mL} = 56 \text{ mL}$ 。这样所加水的体积肯定小于 100 mL, 但

绝对不是 100 mL, 即其所形成溶液的体积不能简单地相加, 因而 A 项可选, 但 D 项不可选。

答案: A

难点 11 浓度不同产物异

化学上有许多产物, 跟反应物浓度关系密切。鉴于高考常据此设计难题, 本篇总结了这些反应。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

30 g 铜、银合金与 80 mL $13.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液反应。合金全部溶解，放出气体 6.72 L(标准状况下)，反应后溶液的 pH=0(设反应前后溶液体积不变)

(1) 计算 HNO_3 被还原的物质的量；

(2) 计算合金中银的质量分数。

● 案例探究

[例题] 38.4 mg 铜跟适量浓硝酸反应，铜全部作用后，共收集到气体 22.4 mL(标准状况)，反应消耗 HNO_3 的物质的量可能是

A. $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$

B. $1.60 \times 10^{-3} \text{ mol}$

C. $2.20 \times 10^{-3} \text{ mol}$

D. $2.40 \times 10^{-3} \text{ mol}$

(忽视 NO_2 与 N_2O_4 的相互转化)

命题意图：考查学生对反应条件——浓度变化时产物种类变化的认识。属化学教学中要求具备的能力。

知识依托：Cu 与浓、稀 HNO_3 的反应。

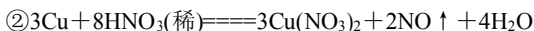
错解分析：忽视了 Cu 与稀 HNO_3 的反应，就会错选 D；只运用 Cu 与稀 HNO_3 反应解题，就会错选 B。

解题思路：随着反应的进行，硝酸的浓度逐渐变小，产生的气体可能是纯净的 NO_2 ，也可能是 NO_2 和 NO 的混合物。

$$n(\text{Cu}) = 38.4 \text{ mg} \div 64.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.600 \text{ mmol}$$

$$n(\text{g}) = 22.4 \text{ mL} \div 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.00 \text{ mmol}$$

这样，发生的反应可能是下列①一个，也可能是①②两个：



于是，本题有以下多种解法。

方法 1(极值法)：若产生的气体全部是 NO_2 ，由化学方程式①得：

$$n(\text{HNO}_3) = 4n(\text{Cu}) = 0.600 \text{ mmol} \times 4 = 2.40 \text{ mmol}$$

$$n(\text{NO}_2) = 2n(\text{Cu}) = 0.600 \text{ mmol} \times 2 = 1.20 \text{ mmol}$$

$$V(\text{NO}_2) = 1.20 \text{ mmol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 26.9 \text{ mL} > 22.4 \text{ mL}$$

可见，气体不全是 NO_2 。

若产生的气体全部是 NO ，由化学方程式②得：

$$n(\text{HNO}_3) = 8/3n(\text{Cu}) = 0.600 \text{ mmol} \times 8/3 = 1.60 \text{ mmol}$$

$$n(\text{NO}) = 2/3n(\text{Cu}) = 0.600 \text{ mmol} \times 2/3 = 0.400 \text{ mmol}$$

$$V(\text{NO}_2) = 0.400 \text{ mmol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.96 \text{ mL} < 22.4 \text{ mL}$$

由于气体是 NO_2 和 NO 的混合物， $8.96 \text{ mL} < V(\text{g}) < 26.9 \text{ mL}$ ，

所以 $1.60 \text{ mmol} < n(\text{HNO}_3) < 2.40 \text{ mmol}$ ，

观察备选项可知答案。

方法 2(守恒法)：根据反应前后 N 原子守恒和 Cu 原子守恒得：

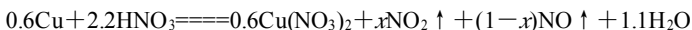
$$n(\text{HNO}_3) = n[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \times 2 + n(\text{NO}_2) + n(\text{NO}) \quad (\text{N 原子守恒})$$

$$= n(\text{Cu}) \times 2 + n(\text{NO}_2) + n(\text{NO}) \quad (\text{Cu 原子守恒})$$

$$= 0.600 \text{ mmol} \times 2 + 1.00 \text{ mmol}$$

$$= 2.20 \text{ mmol}$$

方法 3(写总反应方程式法)：设生成 NO_2 的物质的量为 x ，则题设条件下的总反应为：



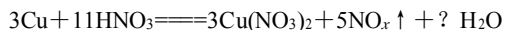
先写出反应物和生成物以及 Cu、NO₂ 和 NO 的化学计量数，再根据 Cu 原子守恒和 N 原子守恒得出 Cu(NO₃)₂ 和 HNO₃ 的化学计量数，H₂O 的化学计量数可根据 N 原子守恒而得出(因与结果无关也可不算出)。

根据方程式及有效数字的运算规则，可知参加反应的 HNO₃ 物质的量为 2.20 mmol。

方法 4(平均分子式法)：设 HNO₃ 还原产物的平均分子式为 NO_x，则：

$$n(\text{Cu}) : n(\text{NO}_x) = 0.600 \text{ mmol} : 1.00 \text{ mmol} = 3 : 5$$

Cu 与 HNO₃ 的总反应方程式为：



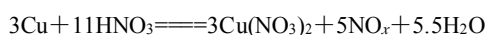
先写出反应物和生成物及 Cu 和 NO_x 的化学计量数 3 和 5，再根据 Cu 原子守恒和 N 原子守恒分别得出 Cu(NO₃)₂ 和 HNO₃ 的化学计量数 3 和 11，H₂O 的化学计量数因与结果无关可不算出，则：

$$n(\text{HNO}_3) = 11/3 n(\text{Cu}) = 0.600 \text{ mmol} \times 11/3 = 2.20 \text{ mmol}$$

答案：C

变式 1：去掉备选项，将问题改为：求还原产物 NO₂ 和 NO 的物质的量之比，其他同例题，试解之。

解题思路：在前面“方法 4”的基础上得到下式：

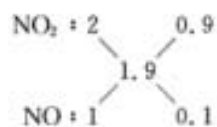


根据 O 原子守恒得：

$$33 = 18 + 5x + 5.5$$

$$x = 1.9$$

即 NO_x 为 NO_{1.9}。用十字交叉法：



$$V(\text{NO}_2) : V(\text{NO}) = 9 : 1$$

答案：9 : 1

变式 2：若例题条件下 Cu 与 HNO₃ 恰好完全反应，二者皆无剩余，欲求开始生成 NO 时 HNO₃ 溶液的浓度，还缺少的条件是_____ (用必要的文字和字母 *b* 表示)，开始生成 NO 时 HNO₃ 溶液的浓度为_____ (请写最后结果)。

解题思路：据变式 1 解题思路得：

$$V(\text{NO}_2) = 1.00 \text{ mmol} \times \frac{9}{10} = 0.900 \text{ mmol}$$

$$V(\text{NO}) = 0.100 \text{ mmol}$$

生成 NO 消耗 HNO₃ 的物质的量可求：



$$\begin{array}{r} 8 \qquad \qquad 2 \\ n(\text{HNO}_3) \qquad 0.100 \text{ mmol} \end{array}$$

$$n(\text{HNO}_3) = 0.400 \text{ mmol}$$

欲求 0.400 mmol HNO₃ 的浓度，须知 HNO₃(aq) 的体积——*b*：

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{4.00 \times 10^{-4} \text{ mol}}{b}$$

答案：开始生成 NO 时 HNO₃(aq) 的体积 *b* $4.00 \times 10^{-4} \text{ mol/b}$

$$n(\text{Ag}) = \frac{108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.10 \text{ mol}}{30 \text{ g}} = 0.36$$

答案: (1)0.30 mol (2)0.36

歼灭难点训练

1. A

2.提示:由题意知,Cu、Ag与HNO₃反应所得还原产物与O₂作用溶于水后又变为HNO₃,因此可以认为Cu、Ag所失电子最终被O₂而非HNO₃所得。

设Cu、Ag物质的量分别为x、y,则:

$$\begin{cases} 64.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} x + 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} y = 14.0 \text{ g} \\ 2x + y = \frac{1.12 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 4 \text{ (得失 } e^- \text{ 物质的量相等)} \end{cases}$$

解得: $x=0.050 \text{ mol}$, $m(\text{Cu})=64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.050 \text{ mol}=3.2 \text{ g}$

答案: C

3.提示:最后所得溶液中溶质分别是Cu(NO₃)₂和HNO₃,依据N原子守恒得:

$$n(\text{NO}_3^-) = 2n[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] + n(\text{HNO}_3) = 2n(\text{Cu}^{2+}) + n(\text{H}^+)$$

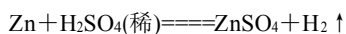
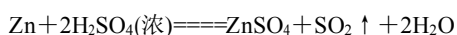
$$= 2 \times \frac{3.2 \text{ g}}{64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + a \text{ mol} = (a + 0.10) \text{ mol}$$

答案: $(a+0.10) \text{ mol}$

评注:在反应过程中HNO₃有挥发, $n(\text{HNO}_3) - n(\text{NO}) = n(\text{HNO}_3) - \frac{2}{3}n(\text{Cu})$ 所得数值不

准确。

4.提示:题设条件下发生如下反应:



答案: (1)生成SO₂ 6.7 L, 生成H₂ 26.9 L

(2)97.5 g

(3)12.5 mol · L⁻¹

难点 12 顺序不同现象异

化学上有一类反应,将A滴入B中与将B滴入A中现象往往不同,此即所谓:顺序不同现象异。

●难点磁场

请试做下列题目,然后自我界定学习本篇是否需要。

向下列溶液中滴入硝酸银溶液,振荡,不产生白色沉淀,继续滴入硝酸银溶液,产生白色沉淀的是()

A.NH₃ · H₂O

B.BaCl₂

C.NaOH

D.HCl

●案例探究

[例题]下列四组溶液,无论如何滴加,反应现象一定相同的是_____。

A. NaOH 和 CuSO₄

B. Ca(OH)₂ 与 H₃PO₄

C. NaOH 与 AlCl₃

D. NaAlO₂ 与 HCl

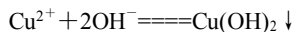
命题意图：考查学生对过量反应的认识。

知识依托：无机化学反应。

错解分析：将 A 滴入 B 中，A 不足，B 过量；将 B 滴入 A 中，B 不足，A 过量。A、B 比例不同，反应原理和实验现象往往不同，对此认识不清，往往造成错解。

解题思路：逐项分析。

(1) 不论 NaOH 过量，还是 CuSO₄ 过量，二者只按下式反应：



即过量的 NaOH 或 CuSO₄，都不与生成的 Cu(OH)₂ 反应。A 可选。

(2) ①将 Ca(OH)₂ 向 H₃PO₄ 滴加，开始时 H₃PO₄ 过量，生成可溶于水的 Ca(H₂PO₄)₂，至 H₃PO₄ 消耗完毕。随着 Ca(OH)₂ 的不断增多，Ca(H₂PO₄)₂ 中的 H⁺ 逐渐被中和掉，先后分别出现 CaHPO₄ 沉淀和 Ca₃(PO₄)₂ 沉淀。即开始不生成沉淀，后来生成沉淀。

将 H₃PO₄ 向 Ca(OH)₂ 中滴加，开始时，Ca(OH)₂ 过量，H₃PO₄ 被完全中和，生成 Ca₃(PO₄)₂ 沉淀，至 Ca(OH)₂ 消耗完毕。随着 H₃PO₄ 的不断滴加，Ca₃(PO₄)₂ 逐渐转化为 CaHPO₄，最后转化为可溶于水的 Ca(H₂PO₄)₂。即开始生成沉淀，后来沉淀溶解。B 不可选。

(3) 将 NaOH(aq) 滴入 AlCl₃(aq) 中，开始产生沉淀，后来沉淀逐渐消失。将 AlCl₃(aq) 滴入 NaOH(aq) 中，开始不产生沉淀，后来产生沉淀不消失。C 不可选。

(4) 将 NaAlO₂ 滴入稀盐酸中，开始无沉淀产生，后来产生沉淀不消失。将稀盐酸滴入 NaAlO₂ 溶液中，开始有白色沉淀产生，后来沉淀逐渐溶解。可见，D 不可选。

答案：A

● 锦囊妙计

顺序不同现象异，其本质是过量反应和连续反应的结果，做好过量分析是解决这类问题的关键：

将 A 溶液滴入 B 溶液中，开始时，A 不足，B 过量，A 完全反应，B 剩余。随着滴加的进行，B 溶液将消耗殆尽。这时再滴入的 A 可能会与 A、B 反应的产物 C 反应。

● 歼灭难点训练

1.(★★★) 向下列溶液中滴入稀硫酸，生成白色沉淀，继续滴入稀硫酸，沉淀又溶解的是()

A. Na₂SiO₃

B. BaCl₂

C. FeCl₃

D. NaAlO₂

2.(★★★★) 向下列一定浓度溶液中滴入氢氧化铁胶体，没有红褐色沉淀产生，继续滴入氢氧化铁胶体，产生红褐色沉淀的是()

A. H₂SO₄

B. Na₂SO₄

C. HCl

D. C₂H₅OH

3.(★★★★) 一定浓度的下列溶液中滴入蛋白质溶液，产生沉淀，再滴入蒸馏水，沉淀不溶解的是()

A. Na₂SO₄

B. (NH₄)₂SO₄

C. Pb(Ac)₂

D. HNO₃(△)

4.(★★★★★) 已知，向 Zn²⁺ 溶液中滴加氨水，生成 Zn(OH)₂ 白色沉淀；但是氨水过量时，沉淀又溶解，生成了 Zn(NH₃)₄²⁺。此外，Zn(OH)₂ 既可溶于盐酸，也可溶于过量 NaOH

溶液中，生成 ZnO₂²⁻，所以 Zn(OH)₂ 是一种两性氢氧化物。

现有 4 组离子，每组有 2 种金属离子。请各选用 1 种试剂，将它们两者分开，可供选用的试剂有：

A. 硫酸 B. 盐酸 C. 硝酸 D. 氢氧化钠溶液 E. 氨水 请填写下表：(填写时用字母

代号)

离子组	选用的试剂(代号)	沉淀物的化学式	保留在溶液中的离子
(1)Zn ²⁺ 和 Al ³⁺			
(2)Zn ²⁺ 和 Mg ²⁺			
(3)Zn ²⁺ 和 Ba ²⁺			
(4)Fe ³⁺ 和 Al ³⁺			

附：参考答案

难点磁场

解析：B、D 中滴入 AgNO₃(aq) 开始即生成白色沉淀，且沉淀不再溶解。C 中滴入 AgNO₃(aq)，生成白色 AgOH 沉淀，且 AgOH 沉淀不稳定，在溶液中发生分解反应生成 Ag₂O，所得暗棕色沉淀(AgOH 和 Ag₂O 的混合物)也不溶解。A 中滴入少量 AgNO₃，发生以下反应： $\text{Ag}^+ + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ，故无沉淀产生；继续滴入 AgNO₃(aq)，至 AgNO₃ 过量时，总反应如下： $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AgOH} \downarrow + \text{NH}_4^+$ ，故有沉淀产生。

答案：A

歼灭难点训练

1.提示：A、B 中开始生成白色沉淀，后来沉淀不消失；C 中始终未生成沉淀；D 中先生成 Al(OH)₃ 沉淀，后来 Al(OH)₃ 沉淀溶解在过量硫酸中。

答案：D

2.提示：一定浓度的 H₂SO₄(aq) 或 HCl(aq) 中加入少量 Fe(OH)₃ 胶体，相互反应，分别生成 Fe₂(SO₄)₃(aq) 和 FeCl₃(aq)，当胶体过量时，它会在 Fe₂(SO₄)₃ 或 FeCl₃(aq) 里发生凝聚，生成沉淀。

答案：AC

3.提示：C、D 能使蛋白质变性，加入蒸馏水，蛋白质不再溶解。

答案：CD

4.提示：(1)Zn²⁺ 和 Al³⁺ 不能用 NaOH 分开，因为生成的 Zn(OH)₂ 和 Al(OH)₃ 都能溶于 NaOH(aq)，但可用 NH₃·H₂O 分开，因为 Zn(OH)₂ 能溶于氨水，而 Al(OH)₃ 不能。

(2)Zn²⁺ 和 Mg²⁺ 可用过量氨水分开，因为在过量氨水中，Zn²⁺ 转化为 Zn(NH₃)₄²⁺，而 Mg²⁺ 转化为 Mg(OH)₂ 沉淀；也可用过量 NaOH(aq) 分开，因为在过量 NaOH(aq) 中，Zn²⁺ 转化为 ZnO₂²⁻，而 Mg²⁺ 转化为 Mg(OH)₂ 沉淀。

(3)Zn²⁺ 和 Ba²⁺ 可用 H₂SO₄(aq) 分开，因为 H₂SO₄(aq) 与 Zn²⁺ 不反应，但可使 Ba²⁺ 生成沉淀。

(4)Fe³⁺ 和 Al³⁺ 可用过量 NaOH(aq) 分开，在过量 NaOH(aq) 中，Fe³⁺ 转化为 Fe(OH)₃ 沉淀，而 Al³⁺ 转化为 AlO₂⁻。

答案：(1)E Al(OH)₃ Zn(NH₃)₄²⁺ (2)DMg(OH)₂ ZnO₂²⁻ 或 E Mg(OH)₂

Zn(NH₃)₄²⁺ (3)A BaSO₄ Zn²⁺ (4)D Fe(OH)₃ AlO₂⁻

难点 13 较难离子方程式的书写

某些离子方程式因受规定条件的限制，也就给书写带来了一定的困难，有的甚至很难写出。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

1. 将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$ 逐滴滴入 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 中，写出可发生反应的离子方程式。

(1) _____;

(2) _____;

(3) _____ (可不写满，也可补充)。

● 案例探究

[例题] 已知 Br_2 水与 $\text{FeCl}_2(\text{aq})$ 发生如下反应：

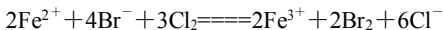


现将 112 mL (标准状况) Cl_2 通入 10.0 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeBr}_2(\text{aq})$ 中，写出发生反应的离子方程式_____。

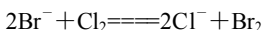
命题意图：考查学生离子方程式的书写及比较物质还原性强弱的能力。

知识依托：①物质氧化性(或还原性)强弱的比较。② Cl_2 的氧化性。③离子方程式的书写。

错解分析：不进行定量分析，误写出下列离子方程式：



不进行还原性比较，误写出下列离子方程式：

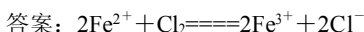


解题思路：通过题给反应可比较出 Fe^{3+} 与 Br_2 的氧化性强弱(Br_2 强)，从而明确 Cl_2 通入 $\text{FeBr}_2(\text{aq})$ 中先与 Fe^{2+} 反应，若 Cl_2 还有剩余再与 Br^- 发生反应。

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{0.112 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{FeBr}_2) = 10.0 \times 10^{-3} \text{ L} \times 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

这样， Fe^{2+} 可失去 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 的电子，而 Cl_2 最多得 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 的电子，得失电子应守恒，故 Br^- 不失电子。



● 锦囊妙计

较难离子方程式的书写要注意以下问题：

1. 不是以自由移动离子参加反应的，不能写成离子的形式，包括难溶于水的强电解质、所有弱电解质和非电解质，都必须写成化学式的形式；这里特别需要指出的是某些易溶于水的强电解质，若没电离成自由移动的离子，也不能写成离子的形式，中学阶段常见的有：

① Cl_2 通入石灰乳中；

② 用 NaCl (或萤石)和浓 H_2SO_4 制取 HCl (或 HF)；

③ 加热 NH_4Cl 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合物制取 NH_3 。

2. 离子方程式不仅遵循质量守恒定律，还遵循电荷守恒规律。水解相互促进离子方程式的配平，可先进行电荷守恒配平。

3. 原电池和电解池两极上的电极反应式叠加不一定是电池总反应的离子方程式。

4. 多离子溶液中，离子得失电子的能力也是应该注意的。如得电子能力： $\text{Br}_2 > \text{Fe}^{3+} > \text{I}_2$ 。

● 歼灭难点训练

1.(★★★)完成下列反应的离子方程式。

(1)将 $\text{NaAlO}_2(\text{aq})$ 和 $\text{AlCl}_3(\text{aq})$ 混合: _____ (水解相互促进, 反应进行到底, 下同);

(2)将 $10.00 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ 与 $5.00 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$ 混合: _____。

2.(★★★★)

(1)向 $\text{NaHSO}_4(\text{aq})$ 中, 逐滴加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 至中性, 写出发生反应的离子方程式 _____。

(2)在以上中性溶液中, 继续滴加 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$, 请写出此步反应的离子方程式 _____。

3.(★★★★)已知还原能力: $\text{I}^- > \text{Fe}^{2+} > \text{Br}^-$, 则:

(1)少量 Cl_2 通入 $\text{FeI}_2(\text{aq})$ 中, 反应的离子方程式是 _____;

(2)过量 Cl_2 通入 $\text{FeI}_2(\text{aq})$ 中, 反应的离子方程式是 _____;

(3)将 $1.2 \text{ mol } \text{Cl}_2$ 通入含有 $\text{FeI}_2 1.0 \text{ mol}$ 的水溶液中: _____。

4.(★★★★★)铝铵矾 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 是一种重要的工业原料, 将它溶于水配成溶液, 然后逐滴滴入 $\text{NaOH}(\text{aq})$, 已知: $\text{NH}_4^+ + \text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NH}_3 \uparrow$, 写出先后发生反应的离子方程式:

(1) _____,

(2) _____,

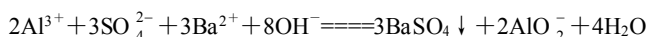
(3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$,

(4) _____。

附: 参考答案

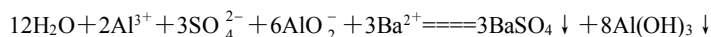
难点磁场

提示: (1)开始滴入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 不足, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 过量, Ba^{2+} 完全转化为 $\text{BaSO}_4 \downarrow$, Al^{3+} 完全转化为 AlO_2^-



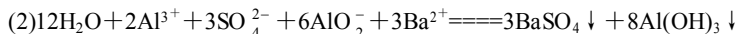
该反应持续至 OH^- 消耗完毕, 溶液中含有的阳离子是 Ba^{2+} , 阴离子是 AlO_2^- , 即为 $\text{Ba}(\text{AlO}_2)_2(\text{aq})$ 。

(2)继续滴入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$, 发生下列反应:



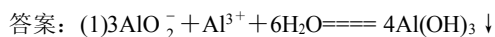
因为 Al^{3+} 与 AlO_2^- 水解相互促进, 所以有 H_2O 参加反应。

答案: (1) $2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{Ba}^{2+} + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons 3\text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{AlO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O}$



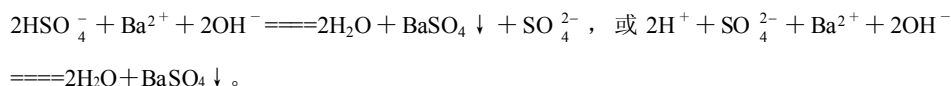
歼灭难点训练

1.提示: 先根据电荷守恒配平。

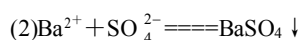
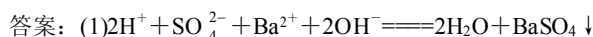


2.提示:

(1) Na^+ 不参加反应, 溶液呈中性时, HSO_4^- 中的 H^+ 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 中的 OH^- 皆无剩余:



(2)上面所得中性溶液, 实为 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, 继续滴入 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 发生以下反应: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow$ 。



3.提示: 还原性强的, 首先要失电子, 故(1)中只有 I^- 失电子; 而(2)中 I^- 和 Fe^{2+} 都失电子, 二者全部被氧化; (3)中 I^- 全部被氧化, Fe^{2+} 部分被氧化:

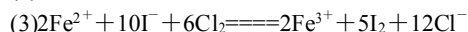
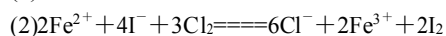
$$n(\text{氧化I}^- \text{的Cl}_2) = \frac{1}{2} n(\text{I}^-) = 1.0 \text{ mol}$$

$$n(\text{氧化Fe}^{2+} \text{的Cl}_2) = n_{\text{总}}(\text{Cl}_2) - n(\text{氧化I}^- \text{的Cl}_2) = 0.2 \text{ mol}$$

$$n(\text{被氧化的Fe}^{2+}) = 0.4 \text{ mol}$$

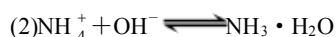
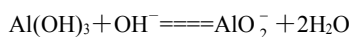
$$n_{\text{反}}(\text{I}^-) : n_{\text{反}}(\text{Fe}^{3+}) : n_{\text{反}}(\text{Cl}_2) = 2.0 \text{ mol} : 0.4 \text{ mol} : 1.2 \text{ mol} = 5 : 1 : 3。$$

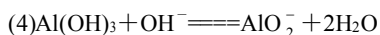
据此, 可写出离子方程式。



4.提示: 先比较 NH_4^+ 与 Al^{3+} 结合 OH^- 的能力: 若 NH_4^+ 先与 OH^- 结合, 则生成的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还是能与 Al^{3+} 结合释出 NH_4^+ , 故结合 OH^- 的先后顺序为: 先 Al^{3+} 后 NH_4^+ 。

再分析 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 NH_4^+ 结合 OH^- 的能力: 由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 不能溶解 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 故 NH_4^+ 先于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 OH^- 结合。 NH_4^+ 完全变为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后, 随滴加的进行, $\alpha(\text{OH}^-)$ 渐大, $\alpha(\text{OH}^-)$ 至一定程度, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀开始溶解产生 AlO_2^- :





难点 14 结晶水合物的析出

溶液中晶体的析出是初中学习的内容，初中学习时要求低，不能满足于高考的需要，因此有必要深入学习。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

$t^\circ\text{C}$ 时向 $a\text{ g}$ 饱和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 中加入 1.06 g 无水 Na_2CO_3 ，搅拌后静置，冷却到原温度，结果溶液全部变为晶体($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。求：

(1) $S(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 与 a 的关系式， $S = \underline{\hspace{2cm}}$ (S 代表溶解度)。

(2) a 的取值范围。

● 案例探究

[例题] 已知某温度下，无水 Na_2CO_3 的溶解度是 $10.0\text{ g}/(100\text{ g 水})$ 。在该温度下，向足量的饱和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 中加入 1.06 g 无水 Na_2CO_3 ，搅拌后静置。试求最终所得晶体的质量。

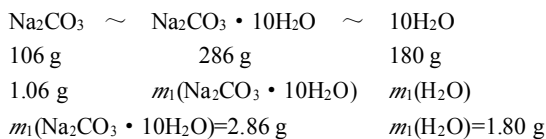
命题意图：考查学生对析出结晶水合物的计算能力。

知识依托：溶解度的概念和计算。

错解分析：常见错解有三：一是忽略析出的碳酸钠晶体中含有结晶水，二是不知道析出的碳酸钠晶体中含多少结晶水，三是认为析出的碳酸钠晶体中只含有 1.06 g 碳酸钠和相应的结晶水。

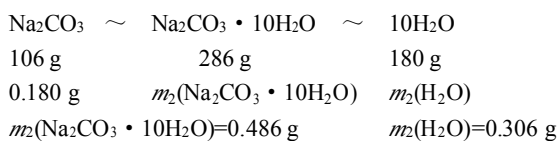
解题思路：解答本题有两种方法，一是过程思维法，二是终态思维法。

方法 1(过程思维法)：先求加入的 1.06 g 无水 Na_2CO_3 形成并析出晶体的质量 $m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 及溶液中由此减少的水的质量 $m_1(\text{H}_2\text{O})$



再求溶解在 1.80 g 水中 Na_2CO_3 的质量 $m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ，及这些 Na_2CO_3 析出所形成晶体的质量 $m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 和溶液由此而减少水的质量 $m_2(\text{H}_2\text{O})$

$$m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{10.0\text{ g} \times 1.80\text{ g}}{100\text{ g}} = 0.180\text{ g}$$



依次类推，求 $m_3(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 及 $m_3(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 和 $m_3(\text{H}_2\text{O})$ ，直至所得晶体质量

$m_i(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 在 $\sum_{i=1}^n m_i(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 的和中可以忽略为止。

$$m_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{10.0 \text{ g} \times 0.306 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.0306 \text{ g}$$

$$\begin{array}{rcc} \text{Na}_2\text{CO}_3 & \sim & \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} & \sim & 10\text{H}_2\text{O} \\ 106 \text{ g} & & 286 \text{ g} & & 180 \text{ g} \\ 0.0306 \text{ g} & & m_3(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) & & m_3(\text{H}_2\text{O}) \\ m_3(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0.0826 \text{ g} & & & & m_3(\text{H}_2\text{O}) = 0.0520 \text{ g} \end{array}$$

$$m_4(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{10.0 \text{ g} \times 0.0520 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.00520 \text{ g}$$

$$m_4(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.00520 \text{ g} \times 286 \text{ g}}{106 \text{ g}} = 0.0140 \text{ g}$$

……(生成固体质量以 0.170 倍递减)

最后得出所得晶体质量 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= \sum_{i=1}^n m_i(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \\ &= 2.86 \text{ g} + 0.486 \text{ g} + 0.0826 \text{ g} + 0.0140 \text{ g} + \dots \\ &= 3.44 \text{ g} \end{aligned}$$

方法 2(终态思维法): 设最终析出 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 x , 则其中含有 Na_2CO_3 和 水的质量分别为:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{106x}{286} \quad m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{180x}{286}$$

这样, 若将 $(\frac{106x}{286} - 1.06 \text{ g})$ Na_2CO_3 溶解在质量为 $\frac{180x}{286}$ 的水中, 在题设温度下, 当形成饱和溶液, 所以:

$$\frac{\frac{106x}{286} - 1.06 \text{ g}}{\frac{180x}{286}} = \frac{10.0 \text{ g}}{100 \text{ g}} \quad x = 3.45 \text{ g}$$

答案: 3.45 g

评注: 二法相比, 方法一不及方法二简捷、准确。方法一之答案较方法二之答案出现一定的误差, 是有效运算和四舍五入的结果。若进行纯数字运算, 则两种方法的计算结果应该是完全相同的。

● 锦囊妙计

求析出结晶水合物的质量, 常有两种思维: (1)过程思维: 按晶体析出分过程计算的一种方法, 思维朴素易接受, 但计算量大; (2)终态思维: 摒弃晶体析出过程, 直接由最终结果计算的方法, 优点是计算量相对较小。

● 歼灭难点训练

1.(★★★)在一定温度下, 向足量的饱和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 中加入 1.06 g 无水 Na_2CO_3 , 搅拌后静置, 最终所得晶体的质量是()

- A. 等于 1.06 g
B. 大于 1.06 g 而小于 2.86 g
C. 等于 2.86 g
D. 大于 2.86 g

2.(★★★)将例题中的“10.0 g”改为“50.0 g”，其他不变，试求之。

3.(★★★★) $t^{\circ}\text{C}$ 时，向足量饱和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 中，加入 1.06 g 无水 Na_2CO_3 ，搅拌后静置，并冷却至 $t^{\circ}\text{C}$ ，最终所得晶体质量为 5.83 g，求该温度下 Na_2CO_3 的溶解度。

4.(★★★★★)硫代硫酸钠晶体($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)俗名海波、大苏打。现向定量饱和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 中加入 m g 无水 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 固体，搅拌后静置，得到一定质量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体，欲求所得晶体质量 $x(\text{g})$ ，还必须补充一个条件。则：

(1)所补充的条件是_____ (用字母表示，但要说明它的含义)；

(2)写出求所得晶体质量的计算式， $x=$ _____。

附：参考答案

难点磁场

解析：(1)最后所得晶体质量为 $(a+1.06)\text{g}$ ，其中含 Na_2CO_3 质量是： $106(a+1.06) / 286$ g，含水质量为： $180(a+1.06) / 286$ g；则：

$$S = \frac{106(a+1.06) / 286 \text{ g} - 1.06 \text{ g}}{180(a+1.06) / 286 \text{ g}} \times 100 \text{ g} = \frac{2650a - 4770}{45a + 47.7} \text{ g}$$

(2)由于 $S > 0$ ，所以： $2650a - 4770 > 0$ ， $a > 1.8$ 。

答案：(1) $S = \frac{2650a - 4770}{45a + 47.7} \text{ g}$ (2) $a > 1.8$

歼灭难点训练

1. D

2.解析：设析出 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 质量为 x ，则：其中含 Na_2CO_3 质量为 $106x / 286$ ，含水质量为 $180x / 286$ ；

$$(106x / 286 - 1.06 \text{ g}) : 50.0 \text{ g} = (180x / 286) : 100 \text{ g}$$

$$x = 18.9 \text{ g}$$

答案：18.9 g

3.解析：5.83 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中含 Na_2CO_3 质量 $5.83 \text{ g} \times 106 / 286 = 2.16 \text{ g}$ ，含水质量 $5.83 \text{ g} \times 180 / 286 = 3.67 \text{ g}$ 。

$$\text{则：} \frac{2.16 \text{ g} - 1.06 \text{ g}}{3.67} = \frac{S(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{100}$$

$$S(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 30.0 \text{ g}$$

答案：30.0 g

4.提示：(1)所补充的条件是：一定温度下， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在水中的溶解度 $S(\text{g})$ 。(若未指明温度，该小题不能得分)

$$(2)\text{所得 } x(\text{g}) \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ 中：} m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{158x}{248} \text{ g}, m(\text{水}) = \frac{90}{248} \text{ g},$$

$$\text{则} \frac{\frac{158x}{248} \text{ g} - m \text{ g}}{\frac{90x}{248} \text{ g}} = \frac{S \text{ g}}{100 \text{ g}} \quad x = \frac{100 m}{\frac{15800}{248} - \frac{90 S}{248}}, \text{或} \frac{24800 m}{15800 - 90 S}, \text{或} \frac{2480 m}{1580 - 9 S}$$

答案：(1)一定温度下， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在水中的溶解度 $S(\text{g})$

$$(2) \frac{100m}{15800 - 90S}, \text{或} \frac{24800m}{15800 - 90S}, \text{或} \frac{2480m}{1580 - 9S}$$

$$\frac{248}{248}$$

难点 15 多离子盐溶液的结晶

多离子盐溶液中晶体的析出属初中所学内容，但初中所学不能满足于高考的要求，因此高中阶段有必要加深。

● 难点磁场

请试做以下题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

已知四种物质在水中、液氨中的溶解度(g 溶质/100 g 溶剂)如下表：

溶剂 \ 溶质	AgNO ₃	Ba(NO ₃) ₂	AgCl	BaCl ₂
水	170	9.3	1.5 × 10 ⁻⁴	33.3
液氨	86	97.2	0.8	0

(1)分别是 1.0 mol · L⁻¹ 的 Ag⁺、Ba²⁺、NO₃⁻ 和 Cl⁻ 在水中发生反应的离子方程式是_____。

(2)分别是 0.50 mol · L⁻¹ 的以上四种离子在液氨中发生反应的离子方程式是_____。

(3)得出以上结论的依据是_____。

(4)将以上四种离子按适当浓度混合于液氨之中，能否有 AgCl 沉淀析出？

答：_____ (“能” 或 “否”)。

● 案例探究

[例题]下面是四种盐在不同温度下的溶解度(g / 100 g H₂O)：

	NaNO ₃	KNO ₃	NaCl	KCl
10℃	80.5	20.9	35.7	31.0
100℃	175	246	39.1	56.6

(计算时假定：①盐类共存时不影响各自的溶解度；②过滤晶体时，溶剂损耗忽略不计)

(1)取 23.4 g NaCl 和 40.4 g KNO₃，加 70.0 g H₂O，加热溶解。在 100℃ 时蒸发掉 50.0 g H₂O，维持该温度，过滤析出晶体，计算所得晶体的质量($m_{\text{高温}}$)。

将滤液冷却至 10℃，待充分结晶后过滤。计算所得晶体的质量($m_{\text{低温}}$)。

(2)另取 34.0g NaNO₃ 和 29.8 g KCl，同样进行如上实验。10℃ 时析出的晶体是_____ (写化学式)。100℃ 和 10℃ 得到的晶体质量($m'_{\text{高温}}$ 和 $m'_{\text{低温}}$)分别是多少？

命题意图：本题考查多离子溶液中晶体的析出(实为沉淀生成)和溶解度的计算技能。

知识依托：物质的结晶。

错解分析：不了解物质的结晶与复分解反应的关系，(1)问无解；没看出(2)问数据的巧妙而费解。

解题思路：(1)100℃ 时 $S(\text{NaCl})$ 最小，所以析出 NaCl 晶体，则不析出 KCl、NaNO₃；KNO₃ 溶液未达饱和，亦不会析出。

$$m_{\text{高温}} = 23.4 \text{ g} - 39.1 \text{ g} \times (70.0 \text{ g} - 50.0 \text{ g}) \div 100 \text{ g}$$

$$=23.4\text{ g}-7.82\text{ g}$$

$$=15.6\text{ g}$$

将溶液冷却到 10°C ，析出晶体为 KNO_3 和 NaCl ，析出 KNO_3 晶体质量为：

$$40.4\text{ g}-20.9\text{ g}\times(70.0\text{ g}-50.0\text{ g})\div 100\text{ g}$$

$$=40.4\text{ g}-4.18\text{ g}$$

$$=36.2\text{ g}$$

析出 NaCl 晶体的质量为： $(39.1\text{ g}-35.7\text{ g})\times(70.0\text{ g}-50.0\text{ g})\div 100\text{ g}=0.68\text{ g}$

$$\text{则：} m_{\text{低温}}=0.68\text{ g}+36.2\text{ g}=36.9\text{ g}$$

(2)两种原始溶液中，各种盐的物质的量都相等。

$$n(\text{NaCl})=\frac{23.4\text{ g}}{58.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=n(\text{KNO}_3)=\frac{40.4\text{ g}}{101\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=n(\text{NaNO}_3)$$

$$=\frac{34.0\text{ g}}{85.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=n(\text{KCl})=\frac{29.8\text{ g}}{74.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.400\text{ mol}。$$

因而溶解后得到的两种溶液中四种离子浓度完全相同，根据溶解度数据可知， 100°C 时蒸发后得到的是 NaCl 晶体，冷却后得到的是 KNO_3 晶体，但也含有少量的 NaCl 。所以第(2)小题不必再计算，便知：

$$m'_{\text{高温}}=m_{\text{高温}}=15.6\text{ g} \quad m'_{\text{低温}}=m_{\text{低温}}=36.9\text{ g}$$

$$\text{答案：(1)}15.6\text{ g} \quad 36.9\text{ g} \quad \text{(2)}15.6\text{ g} \quad 36.9\text{ g}$$

●锦囊妙计

多离子溶液中的任何一种阳离子与任何一种阴离子相结合都可构成溶液的一种溶质，若忽略同离子效应和盐效应(即假定盐类共存时不影响各自的溶解度)，当溶液中各离子浓度相等时，不论蒸发还是降温，溶解度最小的溶质首先析出，且析出盐的阳离子(或阴离子)与溶液中的其他阴离子(或其他阳离子)不会结晶析出，但与析出盐晶体中阴、阳离子无关的其他阴、阳离子所形成的溶质有析出的可能。

若溶液中各离子浓度不等，则有析出多种晶体的可能。若 $S_A>S_B>S_C>S_D$ ，则晶体析出的先后顺序为：D、C、B，一般不会析出A。

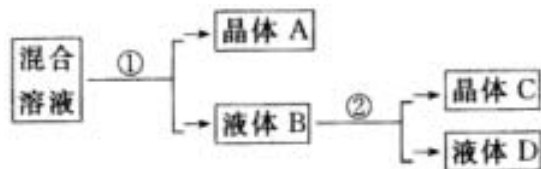
●歼灭难点训练

1.(★★★)取 $100\text{ g H}_2\text{O}$ ，配成 10°C 饱和 KCl 溶液，又取 50 g 水，加入 35.4 g NaNO_3 ，配成 10°C NaNO_3 溶液。将以上两溶液混合后， 10°C 时有_____种晶体析出，质量是_____g，该晶体的化学式为_____，析出该晶体的原因是_____ (溶解度见例题)。

2.(★★★)将例题中的“ 40.4 g KNO_3 ”改为“ 29.8 g KCl ”，其他不变，试求 $m_{\text{高温}}$ 和 $m_{\text{低温}}$ 。

3.(★★★★)将例题中的“ 23.4 g NaCl 和 40.4 g KNO_3 ”改为“ 0.120 mol KCl 和 0.110 mol NaNO_3 ”，其他不变，求 $m_{\text{高温}}$ 和 $m_{\text{低温}}$ 。

4.(★★★★★)某化学兴趣小组欲从 NaNO_3 和 KCl 的混合溶液中分离出 KNO_3 ，设计了如下实验方案：



假设：①混合溶液中， $n(\text{KCl})=n(\text{NaNO}_3)$ ；②盐类共存时不影响各自的溶解度。溶液中

各种溶质在 100℃和 10℃的溶解度参照例题。试回答下列问题：

(1)①的主要操作是_____；

②的主要操作是_____。

(2)晶体 A 的主要成分是_____，若含有杂质可能是_____。晶体 C 的主要成分是_____，若含有杂质可能_____；通过实验确定晶体 C 中是否含有该杂质的方法是_____。

(3)若晶体 C 中确实含有杂质，进一步提纯的方法是_____。

附：参考答案

难点磁场

解析：(4)若析出 BaCl_2 沉淀之后， Ag^+ 与剩余 Cl^- 的浓度超过了饱和 AgCl 液氨溶液中 Ag^+ 和 Cl^- 的浓度就会有 AgCl 沉淀析出。

答案：(1) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ $\text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \downarrow$

(2) $\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{BaCl}_2$

(3)溶液中复分解反应发生的条件之一是有沉淀生成，而溶解度小者首先形成沉淀析出

(4)能

歼灭难点训练

1.解析：10℃时， KNO_3 溶解度最小，所以首先计算是否有 KNO_3 晶体析出。

100 g + 50 g = 150 g 水中能溶解 KNO_3 质量为：

$$\frac{20.9 \text{ g} \times 150 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 31.4 \text{ g}$$

$$\text{而 } n(\text{NaNO}_3) = \frac{35.4 \text{ g}}{85.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = n(\text{KCl}) = \frac{31.0 \text{ g}}{74.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.416 \text{ mol}$$

则析出 KNO_3 质量为：

$$101 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.416 \text{ mol} - 31.4 \text{ g} = 42.0 \text{ g} - 31.4 \text{ g} = 10.6 \text{ g}$$

析出 KNO_3 晶体，则不析出 KCl 晶体和 NaNO_3 晶体。

其次，计算是否有 NaCl 晶体析出。

150 g 水能溶解 NaCl 质量为：

$$\frac{35.7 \text{ g} \times 150 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 53.6 \text{ g}$$

此时溶液中共有 NaCl 质量为：

$$58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.416 \text{ mol} = 24.3 \text{ g}$$

可见，不会有 NaCl 晶体析出。

答案：— 10.6 KNO_3 因为溶液中存在 K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 四种离子，可以自由组合成 KCl 、 KNO_3 、 NaCl 、 NaNO_3 四种物质，在 10℃时， $S(\text{KNO}_3) < S(\text{KCl})$ ，所以可能有 KNO_3 晶体析出， $S(\text{NaCl}) < S(\text{NaNO}_3)$ ，所以可能有 NaCl 晶体析出，经计算知，只析出 KNO_3 晶体。

2.解析：100℃时。70.0 g - 50.0 g = 20.0 g 水溶解 NaCl 和 KCl 的质量分别是：

$$m(\text{NaCl}) = 39.1 \text{ g} \times 20.0 \text{ g} / 100 \text{ g} = 7.82 \text{ g}$$

$$m(\text{KCl})=56.6 \text{ g} \times 20.0 \text{ g} / 100 \text{ g}=11.3 \text{ g}$$

10℃时, 20.0 g 水溶解 NaCl 和 KCl 的质量分别是:

$$m'(\text{NaCl})=35.7 \text{ g} \times 20.0 \text{ g} / 100 \text{ g}=7.14 \text{ g}$$

$$m'(\text{KCl})=31.0 \text{ g} \times 20.0 \text{ g} / 100 \text{ g}=6.20 \text{ g}$$

$$\text{则: } m_{\text{高温}}=23.4 \text{ g}-7.82 \text{ g}+29.8 \text{ g}-11.3 \text{ g}=34.1 \text{ g}$$

$$m_{\text{低温}}=7.82 \text{ g}-7.14 \text{ g}+11.3 \text{ g}-6.20 \text{ g}=5.8 \text{ g}$$

答案: 34.1 g 5.8 g

3.解析: 100℃时, NaCl 不析出, 因为:

$$58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.110 \text{ mol} - \frac{39.1 \text{ g} \times (70.0 \text{ g} - 50.0 \text{ g})}{100 \text{ g}} = 6.44 \text{ g} - 7.82 \text{ g} < 0$$

那么, NaNO_3 亦不析出, 因 NaNO_3 与 NaCl 物质的量相等, 且溶解度大; 同理 KNO_3 亦不析出, 因 KNO_3 与 NaNO_3 物质的量相等, 且溶解度大。

KCl 亦不析出, 因为:

$$74.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.120 \text{ mol} - \frac{56.6 \text{ g} \times (70.0 \text{ g} - 50.0 \text{ g})}{100 \text{ g}} = 8.94 \text{ g} - 11.3 \text{ g} < 0$$

则: $m_{\text{高温}}=0$

降温至 10℃, 析出 KNO_3 :

$$101 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.110 \text{ mol} - \frac{20.9 \text{ g} \times (70.0 \text{ g} - 50.0 \text{ g})}{100 \text{ g}} = 11.1 \text{ g} - 4.18 \text{ g} = 6.9 \text{ g}$$

那么, NaNO_3 不会析出。KCl 亦不析出, 因为:

$$74.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times (0.120 \text{ mol} - 0.110 \text{ mol}) - \frac{31.0 \text{ g} \times (70.0 \text{ g} - 50.0 \text{ g})}{100 \text{ g}} = 0.745 \text{ g} - 6.20 \text{ g} < 0$$

NaCl 亦不析出, 因为:

$$58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.110 \text{ mol} - \frac{35.7 \text{ g} \times (70.0 \text{ g} - 50.0 \text{ g})}{100 \text{ g}} = 6.44 \text{ g} - 7.14 \text{ g} < 0$$

则: $m_{\text{低温}}=6.9 \text{ g}$

答案: 0 6.9 g

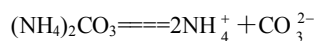
4.解析: 从含有 4 种离子: K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 的溶液中提取 KNO_3 , 应该采取冷却热饱和溶液的方法。而原溶液可能是不饱和的(对 KNO_3 而言)、低温的。欲冷却, 应制成高温的; 欲使 KNO_3 饱和, 要蒸发水分——此为操作①。高温(100℃)下蒸发水, 溶解度小者就会首先析出(NaCl)——此为 A 主要成分。过滤出 NaCl 晶体, 然后冷却的饱和溶液——此即操作②, 可析出晶体——主要是 KNO_3 , 也含有少量 NaCl——C 的主要成分。进行再结晶可提纯 KNO_3 。

答案: (1)①蒸发水分, 并将溶液控制在较高温(如 100℃)下, 过滤析出晶体

②冷却至较低温度(如 10℃), 过滤析出晶体

(2)NaCl KNO_3 KNO_3 NaCl 用焰色反应检验是否含有 Na^+ , 用 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 和稀 HNO_3 检验是否含有 Cl^-

(3)重结晶



以上所列粒子，除 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 外都存在，共有8种。

虽然 NH_4^+ 与 CO_3^{2-} 的水解能够相互促进，但不够剧烈，故水解反应不能进行到底。

(1)由于1个 CO_3^{2-} 带2个负电荷，即 $\alpha(\text{CO}_3^{2-})$ 所带负电荷可表示为： $2\alpha(\text{CO}_3^{2-})$ ，根据正负电荷总数相等可得答案。

(2)水电离出的 H^+ 与 OH^- 是相等的，但水电离出的 H^+ 不全部独立的存在于溶液中，有的存在于 HCO_3^- 中，有的存在于 H_2CO_3 ，故由水电离出的 H^+ 总数可以浓度形式表示为： $\alpha(\text{H}^+) + \alpha(\text{HCO}_3^-) + 2\alpha(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 。同样，水电离出的 OH^- 也不全部独立存在于溶液中，有的被 NH_4^+ 俘获存在于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中，被 NH_4^+ 俘获的 OH^- 数与它们结合生成的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 数是相等的，故由水电离出的 OH^- 总数可以用浓度形式表示为： $\alpha(\text{OH}^-) + \alpha(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。

(3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中， $N(C):M(C)=2:1$ 。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中的N原子，有的存在于 NH_4^+ 中，有的存在于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中，其总数以浓度形式可表示为： $\alpha(\text{NH}_4^+) + \alpha(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中的C原子，有的存在于 CO_3^{2-} 中，有的存在于 HCO_3^- 中，还有的存在于 H_2CO_3 中，其总数以浓度形式可表示为： $\alpha(\text{CO}_3^{2-}) + \alpha(\text{HCO}_3^-) + \alpha(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 。依据N、C原子个数比答案可得。

答案：8 (1) $\alpha(\text{NH}_4^+) + \alpha(\text{H}^+) = \alpha(\text{OH}^-) + \alpha(\text{HCO}_3^-) + 2\alpha(\text{CO}_3^{2-})$

(2) $\alpha(\text{H}^+) + \alpha(\text{HCO}_3^-) + 2\alpha(\text{H}_2\text{CO}_3) = \alpha(\text{OH}^-) + \alpha(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

(3) $\alpha(\text{NH}_4^+) + \alpha(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2\alpha(\text{CO}_3^{2-}) + 2\alpha(\text{HCO}_3^-) + 2\alpha(\text{H}_2\text{CO}_3)$

●锦囊妙计

一、 $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ [或 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-)$]的求解规律

1.强酸溶液:

$$c_{\text{水}}(\text{H}^+) \times c_{\text{酸}}(\text{H}^+) = K_w \left[\text{或 } c_{\text{水}}(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c_{\text{酸}}(\text{H}^+)} \right]$$

弱酸溶液中:

$$c_{\text{水}}(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{w}}}{c_{\text{酸}} \cdot \alpha_{\text{酸}}}$$

2. 碱溶液中:

$$c_{\text{水}}(\text{OH}^-) \cdot c_{\text{碱}}(\text{OH}^-) = K_{\text{w}} \left[\text{或 } c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = \frac{K_{\text{w}}}{c_{\text{碱}}(\text{OH}^-)} \right]$$

对于弱碱中的氨水溶液:

$$c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \alpha(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

3. 盐溶液中, $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 、 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-)$ 的求解规律:

(1) 常温下, 强碱弱酸盐溶液中, $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 或 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-)$ 的求解规律分别是

$$c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = 10^{\text{pH}-14}$$

$$c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c_{\text{弱酸}}(\text{H}^+) + \sum_{i=1}^n i c[\text{H}_i\text{A}^{(n-i)-}] = 10^{-\text{pH}} + \sum_{i=1}^n i c[\text{H}_i\text{A}^{(n-i)-}]$$

(A^{n-} 代表弱酸根离子)

(2) 常温下, 强酸弱碱盐溶液中, $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 、 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-)$ 的求解规律分别是

$$c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$$

$$c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = c_{\text{弱碱}}(\text{OH}^-) + c[\text{M}(\text{OH})^{n-1}]$$

(M^{n+} 代表弱碱阳离子)

二、有关溶液的物料守恒

1. 强酸弱碱盐溶液中:

$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + \alpha(\text{被弱碱阳离子结合的 } \text{OH}^-)$$

2. 强碱弱酸盐溶液中:

$$c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + \alpha(\text{被弱酸根结合的 } \text{H}^+)$$

3. 对所有盐溶液而言都可根据溶质的分子组成列出一个阴、阳离子浓度的关系式。

● 歼灭难点训练

1. (★★★) 水是一种极弱的电解质, 在室温下平均每 n 个水分子中只有 1 个分子发生电离, 则 n 值是()

A. 10^7

B. 5.56×10^8

C. 1.0×10^{-14}

D. 55.6

2. (★★★★) 常温下, 在 pH 都等于 9 的 NaOH 和 CH_3COONa 两种溶液中, 设由水电离产生的 OH^- 浓度分别为 $\text{A mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $\text{B mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 A 与 B 的关系为()

A. $\text{A} > \text{B}$

B. $\text{A} = 10^{-4} \text{B}$

C. $\text{B} = 10^{-4} \text{A}$

D. $\text{A} = \text{B}$

3. (★★★★) 在室温下, 某溶液中由水电离出的 H^+ 浓度为 $1.0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则此溶液中一定不可能大量存在的离子组是()

A. Fe^{3+} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+

B. Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 K^+

C. NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-

D. Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+

4. (★★★★★) $\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ 中有多种分子和离子, 其总数为_____种。试完成下

列问题。

(1) 写出一个以离子浓度表示的电荷守恒等式：_____。

(2) 写出一个含有 $c(\text{OH}^-)$ 和 $c(\text{H}^+)$ 的等式：_____。

(3) 根据 Na_3PO_4 中 Na、P 原子个数关系，写出一个含有 $c(\text{Na}^+)$ 和 $c(\text{PO}_4^{3-})$ 的等式：_____。

附：参考答案

难点磁场

提示：根据电荷守恒，可知 A 错 B 对。根据由水电离产生的 H^+ 和 OH^- 个数相等，可知 C 对。根据 Na_2S 中， Na^+ 个数是 S^{2-} 的两倍，可知 D 对。

答案：BCD

歼灭难点训练

1. 提示：常温下， $c(\text{H}^+)=1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即每升水中已电离的水的物质的量是 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ ，而每升水的物质的量是 $\frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$ ，则：

$$n = \frac{1000}{18} \text{ mol} : 10^{-7} \text{ mol} = 5.56 \times 10^8$$

答案：B

2. 提示：本题有两种解法。

方法 1(常规解法)：NaOH(aq)中：

$$c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = c_{\text{水}}(\text{H}^+) = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-9}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq})$ 中：

$$c'_{\text{水}}(\text{OH}^-) = c'_{\text{总}}(\text{OH}^-) = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

则 A : B = 10^{-4}

方法 2(巧解法)：NaOH(aq)中，水的电离被抑制； $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq})$ 中，水的电离被促进；故 $A < B$ 。

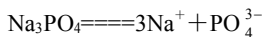
答案：B

3. 提示： $c_{\text{水}}(\text{H}^+)=1.0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则该溶液可能是强碱性溶液，也可能是强酸性溶液，总之，水的电离被抑制。因而“一定不可能大量存在”是指酸性和碱性条件下都不能大量存在。

答案：BC

评注：若去掉题干中的“不可”，则选 D。若去掉题干中的“一定不”，则选 AD。

4. 提示： Na_3PO_4 完全电离，水部分电离：



PO_4^{3-} 发生系列水解：





答案: 8

$$(1) c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 3c(\text{PO}_4^{3-}) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$$

$$(2) c(\text{H}^+) + c(\text{HPO}_4^{2-}) + 2c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 3c(\text{H}_3\text{PO}_4) = c(\text{OH}^-)$$

$$(3) c(\text{Na}^+) = 3c(\text{PO}_4^{3-}) + 3c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 3c(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

难点 17 溶液的 pH

溶液的 pH, 教材内容较为简单, 考题却有一定的难度。本篇的设置以高考难度为准。

● 难点磁场

请试做下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

在 25 °C 时向 V mL pH= a 的盐酸中, 滴加 pH= b 的 NaOH(aq) 10 V mL 时, 溶液中 Cl^- 的物质的量恰好等于 Na^+ 的物质的量, 则 $a+b$ 的值是

- A. 13 B. 14 C. 15 D. 不能确定

● 案例探究

[例题] 常温下, 将 100.10 mL $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH(aq) 与 99.90 mL $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl(aq) 混合均匀, 然后滴入 2 滴酚酞试液, 试通过计算说明溶液的颜色。

命题意图: 考查学生计算 pH 的能力。

知识依托: 酸碱中和反应及 pH 的变色范围。

错解分析: 只依据碱过量, 而判定溶液变红色。殊不知, pH 小于 8.2 的酚酞溶液呈无色, pH 介于 8.2~10.0 之间的酚酞溶液呈浅红色, 只有 pH 大于 10.0 的酚酞溶液才呈红色。

解题思路: 本题是一个有关 pH 的计算题, 不是一个简单的过量判断题。由于碱过量, 所以须先算出混合溶液的 $c(\text{OH}^-)$, 再求 pH。

$$c_{\text{混}}(\text{OH}^-) = \frac{100.10 \text{ mL} \times 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 99.90 \text{ mL} \times 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{100.10 \text{ mL} + 99.90 \text{ mL}}$$
$$= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 6$$

$$\text{pH} = 14 - 6 = 8$$

滴入酚酞试液, 溶液呈无色。

答案: 无色

● 锦囊妙计

溶液稀释或混合时, pH 的变化规律及求解方法

(1) 强酸溶液, 每稀释 10 倍, pH 增加 1, 但所得值不能大于 7; 弱酸溶液, 每稀释 10 倍, pH 增加值小于 1, 所得值也不能大于 7。

强碱溶液, 每稀释 10 倍, pH 减小 1, 但所得值不能小于 7; 弱碱溶液, 每稀释 10 倍, pH 减小值小于 1, 所得值也不能小于 7。

(2) 酸酸混合, 先求 $c_{\text{混}}(\text{H}^+)$, 再求 pH。

(3) 碱碱混合, 先求 $c_{\text{混}}(\text{OH}^-)$, 再求 $c_{\text{混}}(\text{H}^+)$ [或 pOH], 最后求 pH。

(4)酸碱混合, 酸过量时, 先求 $c_{\text{混}}(\text{H}^+)$, 再求 pH; 碱过量时, 先求 $c_{\text{混}}(\text{OH}^-)$, 再转化为 $c_{\text{混}}(\text{H}^+)$, 最后求 pH。

● 歼灭难点训练

1.(★★★)为更好地表示溶液的酸碱性, 科学家提出了酸度(AG)的概念,

$\text{AG}=\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$, 则下列叙述正确的是()

- A. 中性溶液的 $\text{AG}=0$
B. 酸性溶液 $\text{AG}<0$
C. 常温下 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液的 $\text{AG}=12$
D. 常温下 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液的 $\text{AG}=12$

2.(★★★★)在 25°C 时, 分别用 $\text{pH}=9$ 、 $\text{pH}=10$ 的两种氨水中中和同浓度、同体积的盐酸, 消耗氨水的体积分别为 V_1 和 V_2 , 则 V_1 和 V_2 的关系是()

- A. $V_1=10V_2$ B. $V_1>10V_2$ C. $V_1<10V_2$ D. $V_2>10V_1$

3.(★★★★)弱酸 HY 溶液的 $\text{pH}=3.0$, 将其与等体积水混合后的 pH 范围是()

- A. $3.0\sim 3.3$ B. $3.3\sim 3.5$ C. $3.5\sim 4.0$ D. $3.7\sim 4.3$

4.(★★★★★) 20°C 时, 若体积为 V_a , $\text{pH}=a$ 的某一元强酸与体积为 V_b , $\text{pH}=b$ 的某一元强碱相混合, 恰好中和, 且已知 $V_a<V_b$ 和 $a=0.5b$, 请填写下列空白:

(1) a 值可否等于 3(填“可”或“否”)_____ , 其理由是_____。

(2) a 值可否等于 5(填“可”或“否”)_____ , 其理由是_____。

(3) a 的取值范围是_____。

附: 参考答案

难点磁场

解析: 根据电荷守恒, 反应后的溶液中:

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$$

由于 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$

所以: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

即酸所提供的 $n(\text{H}^+)$ 等于碱所提供的 $n(\text{OH}^-)$:

$$10^{-a} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V \text{ mL} = 10^{b-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10V \text{ mL}$$

解得: $a+b=13$ 。

答案: A

歼灭难点训练

1. AD

2. 解析: 因为 $\text{pH}_1=9$, 所以 $c_1(\text{OH}^-)=10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 因为 $\text{pH}_2=10$, 所以 $c_2(\text{OH}^-)=10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

根据题意得: $c_1(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})V_1=c_2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})V_2$

由于弱电解质浓度越大, 电离程度越小, 则 $\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c_1(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} > 10$, 即 $V_1 > 10V_2$ 。

答案: B

3. 解析: (虚拟法): 虚拟 HY 为强酸, 则将其与等体积水混合后

$$c(\text{H}^+) = \frac{1}{2} \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 3 + \lg 2 = 3.3$$

事实上 HY 为弱酸, 随着水的加入, 还会有部分 H^+ 电离出来, 故

$$c(\text{H}^+) > \frac{1}{2} \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} < 3.3$$

答案: A

4.解析:

(1)若 $a=3$, 则由 $a=0.5b$ 推知 $b=6$, 这与 $\text{pH}=6$ 的溶液是强碱溶液相矛盾, 故答案为: 否。

(2)若 $a=5$, 则 $c_a(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

再由 $a=0.5b$ 推知 $b=10$, 则 $c_b(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_b(\text{OH}^-) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由于酸碱相混恰好中和, 所以

$$V_a \cdot c_a(\text{H}^+) = V_b \cdot c_b(\text{OH}^-)$$

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{c_b(\text{OH}^-)}{c_a(\text{H}^+)} = \frac{10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 10 > 1$$

这与题意 $V_a < V_b$ 不符, 故答案仍为: 否。

(3)由题意知, $V_a \cdot c_a(\text{H}^+) = V_b \cdot c_b(\text{OH}^-)$, 则

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{c_b(\text{OH}^-)}{c_a(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{c_b(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 10^{a+b-14}$$

因为 $V_a < V_b$ 即 $\frac{V_a}{V_b} < 1$, 则

$$10^{a+b-14} < 1 = 10^0 \quad a+b-14 < 0$$

将 $a=0.5b$ 代入得: $a < \frac{14}{3}$

又因为 $\text{pH} = b - 2a > 7$ (碱性溶液)

所以, $a > \frac{7}{2}$;

总之, $\frac{7}{2} < a < \frac{14}{3}$ 。

答案: (略)

难点 18 溶液的蒸干与浓缩

将溶液蒸干, 不一定能得到溶液中的溶质。究竟得到什么, 要受水解平衡等条件的限制。

● 难点磁场

请试做以下题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

1. 加热蒸干 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$, 得到的固体物质是_____ (写化学式)。

2. 加热蒸干 $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$, 得到的固体物质是_____ (写化学式)。

● 案例探究

[例题] 把 $\text{AlCl}_3(\text{aq})$ 蒸干灼热, 最后得到的固体产物是什么? (用化学方程式表示, 并配以必要的文字说明)_____。

命题意图: 主要考查学生对蒸干条件下水解平衡移动的认识。

C.先蒸发水分后灼烧固体

D.渗析或过滤

附：参考答案

难点磁场

1.解析：加热蒸发，虽然 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的水解平衡向右移动：



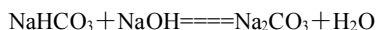
但是 H_2SO_4 并不挥发。相反，由于水分的挥发， H_2SO_4 浓度逐渐增大；这样，又将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解。所以最终得到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 固体。

答案： $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

2.解析：加热蒸发水分，下列水解平衡向右移动：



H_2CO_3 分解逸出 CO_2 ，平衡进一步向右移动，同时又有水分挥发，所以 NaOH 浓度增大。 NaOH 浓度大到一定程度，就会与未水解的 NaHCO_3 发生下列反应：



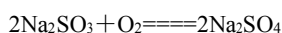
水分蒸发完毕，最终得 Na_2CO_3 固体。

答案： Na_2CO_3

歼灭难点训练

1. D

2.提示：蒸干过程中， Na_2CO_3 被氧化：



答案：B

3.提示：液体加热浓缩至 1 mL 时， $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{18 \text{ mmol}}{1 \text{ mL}} = 18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，稀 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 变

为浓 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ ，使得受热过程中未随 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 一同逸出的 HCl 也不能存在，因为浓 H_2SO_4 具有强吸水性。

答案：浓 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ $18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4.解析：题给反应是一很重要的信息，它告诉我们黄金溶于过量的王水中，得到了 HNO_3 、 HCl 和 AuCl_3 的混合溶液。

A.用铁置换是可以的： $3\text{Fe} + 2\text{AuCl}_3 \rightleftharpoons 3\text{FeCl}_2 + 2\text{Au}$

B.电解其水溶液也是可以的：阳极： $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ 阴极： $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$

C.先蒸发水分再灼烧固体也是可以的。水分蒸发后得 AuCl_3 固体(酸性条件下蒸发，可不考虑 AuCl_3 的水解)，由 $2\text{AgCl} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \uparrow$ ，而 Au 不如银活泼推知， $2\text{AuCl}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 \uparrow$ 。 $\text{AuCl}_3(\text{aq})$ 蒸发水解加剧，可得 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 、 Au_2O_3 固体、灼烧 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 变为 Au_2O_3 ， Au_2O_3 变为 Au 和 O_2 ，前面我们可由 AlCl_3 溶液蒸干而推知，后者我们可由 HgO 受热分解而推知。

D.渗析和过滤都无法将其分开

答案：D

难点 19 平衡结果求取值

通常是由起始数据求平衡结果，反其道则难度增加，若由平衡结果求取值范围，则更难。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

若 273 K 下，某容器容积为 10.0 L，容器内存在如下平衡：



各物质起始量分别是：NO₂：2.0 mol、SO₂： a mol、SO₃：4.0 mol、N₂：1.2 mol；平衡时容器内气体的总物质的量 8.0 mol。只要 a 的取值合理，按上列数值投料平衡就不会发生移动，此时 a 为_____。

●案例探究

[例题]在一个容积固定的反应器(如图 19—1)中，有一可左右滑动的密封隔板，两侧分别进行如图 19—1 所示的可逆反应。各物质的起始加入量如下：A、B 和 C 均为 4.0 mol、D 为 6.5 mol、F 为 2.0 mol，设 E 为 x mol。当 x 在一定范围内变化时，均可以通过调节反应器的温度，使两侧反应都达到平衡，并且隔板恰好处于反应器的正中位置。请填写以下空白：

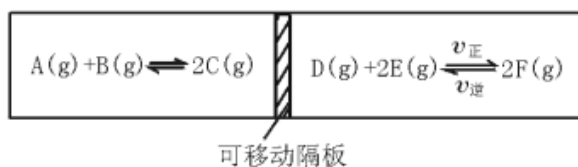


图 19—1

(1)若 $x=4.5$ ，则右侧反应在起始时向_____ (填“正反应”或“逆反应”)方向进行。欲使起始反应维持向该方向进行，则 x 的最大取值应小于_____。

(2)若 x 分别为 4.5 和 5.0，则在这两种情况下，当反应达到平衡时，A 的物质的量是否相等?_____ (填“相等”“不相等”或“不能确定”)。其理由是_____。

命题意图：化学平衡移动考题，以前是求 x 的某一个具体数值，本题是求 x 的一个范围，这主要是对学生创新思维能力的考查。

知识依托：勒夏特列原理。

错解分析：通常平衡计算题是已知起始量求平衡结果，本题反其道而行之，已知平衡结果，求起始量的取值范围，增大了试题难度，结果：(1)不少学生不会解。(2)问答错的主要原因是忽视了左右两容器内温度相同这一客观条件。

解题思路：

(1)由于左侧反应为气体物质的量不变的反应，无论平衡如何移动，左侧气体总物质的量总是：4.0 mol + 4.0 mol + 4.0 mol = 12.0 mol。当 $x=4.5$ 时，反应起始时右侧气体总物质的量为：6.5 mol + 4.5 mol + 2.0 mol = 13.0 mol。要使隔板位于反应器中间，右侧反应最终结果必须是：气体物质的总物质的量与左侧相等，即 12.0 mol；这样，右侧反应必须向气体物质的量缩小的方向，即该反应的正反应方向移动(评注：原题中说成：“右侧反应起始时向 $\times\times$ 方向进行”是不确切的，因为只要可逆反应一开始，就会同时向正、逆两个反应方向进行)

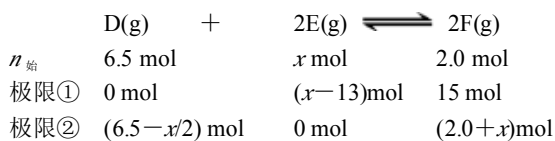
下面求 x 的最大取值。

方法①(列方程法)：设达到平衡时，D 的物质的量消耗 a mol，则：

$$\begin{array}{r}
 \text{D(g)} + 2\text{E(g)} \rightleftharpoons 2\text{F(g)} \\
 n_{\text{始}} \quad 6.5 \text{ mol} \quad x \text{ mol} \quad 2.0 \text{ mol} \\
 n_{\text{平}} \quad (6.5 - a) \text{ mol} \quad (x - 2a) \text{ mol} \quad (2.0 + 2a) \text{ mol} \\
 \text{那么, } \begin{cases} (6.5 - a) \text{ mol} + (x - 2a) \text{ mol} + (2.0 + 2a) \text{ mol} = 12.0 \text{ mol} \\ (6.5 - a) \text{ mol} > 0 \text{ mol} \\ (x - 2a) \text{ mol} > 0 \text{ mol} \end{cases}
 \end{array}$$

解得: $x < 7.0$

方法②(极限思维): 由于起始时反应向正方向进行, 则它的极限结果是 $n_D=0$ 或 $n_E=0$, 二者具其一或其二, 这时 x 可取最大值。



由极限①得: $(x-13)\text{mol}+15\text{mol}=12.0\text{mol}$, 解得: $x=10$, 此时: $n_E=(x-13)\text{mol}=-3\text{mol}$, 显然不合题意, 应舍去。

由极限②得: $(6.5-x/2)\text{mol}+(2.0+x)\text{mol}=12.0\text{mol}$, 解得: $x=7.0\text{mol}$, 可见, x 的最大极限为 7.0, 即 $x < 7.0$, 因为当 $x=7.0$ 时, $n_E=0\text{mol}$, 显然不合题意。

(2)只要注意题设: “ x 在一定范围内变化时, 均可以通过调节反应器的温度, 使两侧反应都达到平衡, …。”显然, 当 $x=4.5$ 和 5.0 时, 右侧反应的温度是不一样的, 那么, 整个反应器的温度也是不一样的, 这对于左侧反应来说, 是在不同的温度下建立的平衡, A 物质的量是不相等的。

答案: (1)正反应 7.0

(2)不相等 因为这两种情况是在两个不同温度下达到化学平衡的, 平衡状态不同, 所以 A 物质的量不相同

●锦囊妙计

由平衡结果求取值有两种方法:

1.列方程法: 根据反应移动的方向, 设出某反应物消耗的量, 然后列式求解。

2.极限思维: 有口诀如下:

始转平、平转始, 欲求范围找极值。

极限思维是解此类问题的常用方法。

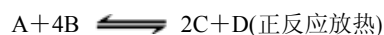
●歼灭难点训练

1.(★★★)题设同例题, 求右侧平衡不移动时 x 的取值。

2.(★★★★)题设同例题, 求右侧平衡起始时向逆反应方向移动的 x 的取值范围。

3.(★★★★)若 $n_D=3.0\text{mol}$, 不论平衡如何移动, 其他条件同例题, 求 x 的取值范围。

4.(★★★★★)在某条件下, 容器中有如下平衡反应:



此时, A、B、C 的物质的量均为 $a\text{mol}$, 而 D 的物质的量为 $d\text{mol}$ 。

(1)改变 a 的取值, 再通过改变反应条件, 可以使反应重新达到平衡, 并限定达到新的平衡时, D 的物质的量只允许在 $d/2$ 到 $2d$ 之间变化, 则 a 的取值范围_____ (用 a 和 d 的关系式表示)。

(2)如果要使本反应重新建立的平衡中, D 的物质的量只允许在 d 到 $2d$ 之间取值, 则应采取的措施是_____ (从下面列出的选项中选择)。

- | | |
|---------------|---------------|
| A. 升高反应温度 | B. 增大反应容器内之压强 |
| C. 增大反应容器容积 | D. 降低反应温度 |
| E. 减小反应容器内之压强 | F. 减小反应容器容积 |

附: 参考答案

难点磁场

提示: 273 K 下, SO_3 是固体。

答案: 4.8 mol

歼灭难点训练

1.解析：右侧平衡不移动，表明起始时，右侧气体总物质的量与左侧相等，为 12.0 mol。则：

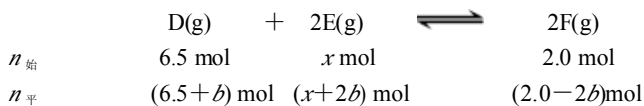
$$6.5 \text{ mol} + x \text{ mol} + 2.0 \text{ mol} = 12.0 \text{ mol}$$

$$x = 3.5$$

答案： $x = 3.5$

2.解析：仿照例题，本题有以下两种解法。

方法①：设右侧反应向逆反应方向移动达到新的平衡时，D 物质的量增大 b mol。则：



由 $n_{\text{始}}$ 得： $6.5 \text{ mol} + x \text{ mol} + 2.0 \text{ mol} < 12.0 \text{ mol}$

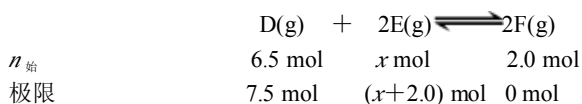
解得 $x < 3.5$

$$\text{由 } n_{\text{平}} \text{ 得：} \begin{cases} (6.5 + b) \text{ mol} + (x + 2b) \text{ mol} + (2.0 - 2b) \text{ mol} = 12.0 \text{ mol} \\ (2.0 - 2b) \text{ mol} > 0 \text{ mol} \end{cases}$$

解得： $x > 2.5$ 。

可见 x 的取值范围是： $2.5 < x < 3.5$

方法②：



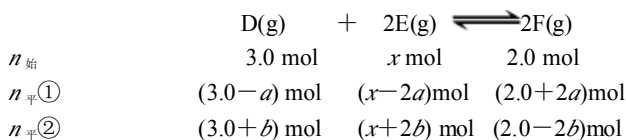
$$\text{由题意得：} \begin{cases} 6.5 \text{ mol} + x \text{ mol} + 2.0 \text{ mol} < 12.0 \text{ mol} \\ 7.5 \text{ mol} + (x + 2.0) \text{ mol} + 0 \text{ mol} > 12.0 \text{ mol} \end{cases}$$

解得： $2.5 < x < 3.5$

答案： $2.5 < x < 3.5$

3.解析：仿照例题，本题有两种解法。

方法①：设反应向右移动而达平衡时， m_D 减少 a mol，反应向左移动而达平衡时， m_D 增加 b mol。



$$\text{由 } n_{\text{平}①} \text{ 得：} \begin{cases} (3.0 - a) \text{ mol} + (x - 2a) \text{ mol} + (2.0 + 2a) \text{ mol} = 12.0 \text{ mol} \\ (3.0 - a) \text{ mol} > 0 \text{ mol} \\ (x - 2a) \text{ mol} > 0 \text{ mol} \end{cases}$$

$$\text{解得：} \begin{cases} x < 14.0 \\ x < 10.0 \end{cases} \quad \text{即 } x < 10.0$$

$$\text{由 } n_{\text{平}②} \text{ 得：} \begin{cases} (3.0 + b) \text{ mol} + (x + 2b) \text{ mol} + (2.0 - 2b) \text{ mol} = 12.0 \text{ mol} \\ (2.0 - 2b) \text{ mol} > 0 \text{ mol} \end{cases}$$

解得： $x > 6.0$

可见, $6.0 < x < 10.0$

方法②:	D(g)	+	2E(g)	\rightleftharpoons	2F(g)
$n_{\text{始}}$	3.0 mol		x mol		2.0 mol
极限①	0 mol		$(x-6.0)$ mol		8.0 mol
极限②	$(3.0-x/2)$ mol		0 mol		$(2.0+x)$ mol
极限③	4.0 mol		$(x+2.0)$ mol		0 mol

由极限①: $(x-6.0)\text{mol} + 8.0\text{mol} = 12.0\text{mol}$ $x=10.0$

由极限②: $(3.0-x/2)\text{mol} + (2.0+x)\text{mol} = 12.0\text{mol}$ $x=14.0(\times)$

由极限③: $4.0\text{mol} + (x+2.0)\text{mol} = 12.0\text{mol}$ $x=6.0$

则: $6.0 < x < 10.0$

答案: $6.0 < x < 10.0$

4.提示:



已知平衡	a mol	a mol	a mol	d mol
极限①	$(a+d/2)$ mol	$(a+2d)$ mol	$(a-d)$ mol	$d/2$ mol
极限②	$(a-d)$ mol	$(a-4d)$ mol	$(a+2d)$ mol	$2d$ mol

(横线上式子可不列出)

由极限①: $a-d > 0$; 由极限②: $a-4d > 0$, 且 $a-d > 0$; 则: $a > 4d$ 。

(2) 不知道 A、B、C、D 聚集状态, 可排除 B、C、E、F 选项, 从而选 D。

答案: (1) $a > 4d$ (2) D

难点 20 等效平衡解题模式

等效平衡是指效果相同的平衡, 即不论开始条件是否相同, 只要平衡时各组分的质量分数相等。即可谓之等效平衡。

● 难点磁场

请试做下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

在一定条件下, 将 2.0 mol SO_2 和 1.0 mol O_2 通入下列容器中:

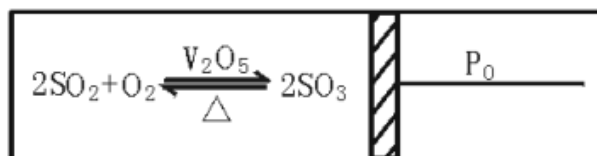


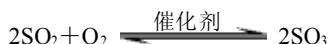
图 20—1

活塞与大气相通, 维持容器内温度不变, 平衡时 SO_2 的质量分数为 w 。则该容器内充入下列物质, 相同条件下达到平衡时, SO_2 的质量分数也为 w 的是_____。

- A. 4.0 mol SO_2 和 2.0 mol O_2
- B. 2.0 mol SO_2 、1.0 mol O_2 和 3.0 mol SO_3
- C. 3.5 mol SO_3
- D. 2.2 mol SO_2 和 1.8 mol O_2
- E. 4.5 mol SO_2 、4.5 mol O_2 和 1.2 mol SO_3

●案例探究

[例题]在一定温度下,把 2 mol SO₂ 和 1 mol O₂ 通入一个一定容积的密闭容器里,发生如下反应:



当此反应进行到一定程度时,反应混合物就处于化学平衡状态。现在该容器中,维持温度不变,令 a 、 b 、 c 分别代表初始加入的 SO₂、O₂ 和 SO₃ 的物质的量(mol)。如果 a 、 b 、 c 取不同的数值,它们必须满足一定的相互关系,才能保证达到平衡时反应混合物中三种气体的百分含量仍跟上述平衡时的完全相同。请填写下列空白:

(1)若 $a=0$, $b=0$, 则 $c=$ _____,

(2)若 $a=0.5$, 则 $b=$ _____, $c=$ _____。

(3) a 、 b 、 c 取值必须满足的一般条件是(用两个方程式表示,其中一个只含 a 和 c , 另一个只含 b 和 c): _____, _____。

命题意图:本题命题的基本意图在于以化学平衡这一重要的基本理论为出发点,来考查学生将具体事物抽象为一般规律的统摄思维的能力。而且由于规律是要求以数字来表示的,因而在一定程度上使试题的难度进一步增加。

知识依托:化学平衡的概念及其特点。

错解分析:本题切入容易——(1)问较易,深入难——(2)问较难、(3)问最难。试题很抽象,不能推断出第(2)问,也就不能推断出第(3)问。

解题思路:解决本题有两种思维方法:归纳思维和演绎思维,都是重要的科学思维方法。

方法 1(归纳思维):本题对化学平衡的考查由具体到抽象。这与中学现行通用教材介绍化学平衡的主导思想相一致。问题在于考生对化学平衡理解的程度。

本题设置了 3 个小问题,思维力度逐步提高。

第(1)问最容易,它可作为解答全题的基础。对于一个建立了化学平衡的可逆反应来说,无论反应是从正反应开始还是从逆反应开始,当反应进行到一定程度时,正向反应速度将与逆向反应速度相等,这样就建立了化学平衡。此时反应混合物中各成分的质量分数都保持不变。

对于平衡体系: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 来说,无论是从 2 mol SO₂ 和 1 mol O₂ 的混合物开始反应,还是从 2 mol SO₃ 开始反应,都将达到完全相同的化学平衡状态。

按照上述分析,第(1)问的答案,显然是 $c=2$ 。

第(2)问则有所不同,其反应的初始态既不是 2 mol SO₂ 和 1 mol O₂, 也不是 2 mol SO₃, 而是包含了 SO₂、O₂、SO₃ 三种气体物质,且已指定 SO₂ 为 0.5 mol。

解这个问题的基本思路是:如果能够把加入的各初始物质的物质的量转换为等价于 $a=2$ 、 $b=1$ 、 $c=0$ 时,就一定会使反应达到与题设相同的化学平衡状态,这样就实现了题目所提出的要求。

现在题目设定 $a=0.5$, 那么对于 b , 符合逻辑的推断当然应该是

$$b = \frac{0.5}{2} = 0.25$$

接着,要判断 c 的值,与 $a=2$ 、 $b=1$ 、 $c=0$ 的初始状态相比较。 a 、 b 的差值分别是

$$\Delta a = 2 - 0.5 = 1.5$$

$$\Delta b = 1 - 0.25 = 0.75$$

从化学方程式的化学计量数关系可知

$$\Delta c = 1.5$$

由于题设的初始状态时 $c=0$, 此处 Δc 为零与 1.5 之差,也即在(2)中 $c=1.5$ (前已指出 $a=0.5$,

$b=0.25$)。

为回答第(3)问,需将(1)、(2)两问中的具体解“升华”为一般解,即将具体问题抽象成普遍规律。

从 $a=0$ 、 $b=0$ 、 $c=2$ 和 $a=0.5$ 、 $b=0.25$ 、 $c=1.5$ 两组关系中,不难发现下列两式可以成立:

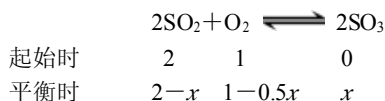
$$a+c=2$$

$$2b+c=2$$

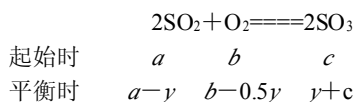
这是一组有普遍意义的关系式。它们相当于 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 反应建立起的化学平衡或由 2 mol SO_3 反应建立起的化学平衡时各组分的质量分数。当然,这两个式子也可以写成其他形式。

方法 2(演绎推理):还可以提出另外一种方法,可以通过一次计算使 3 个问题都得到解答。

设反应在题设条件(2 mol SO_2 与 1 mol O_2 为起始反应物)达化学平衡时生成的 SO_3 的物质的量为 $x \text{ mol}$, 则:



设 SO_2 、 O_2 和 SO_3 为起始反应物,其物质的量分别为 $a \text{ mol}$ 、 $b \text{ mol}$ 和 $c \text{ mol}$, 达化学平衡时生成的 SO_3 的物质的量为 $y \text{ mol}$, 则:



由于上述两个化学平衡是等价的,下列关系应当成立,并构成了一个方程组:

$$\begin{cases} 2-x=a-y \\ 1-0.5x=b-0.5y \\ x=y+c \end{cases}$$

从上式可以得到

$$a+c=2$$

$$2b+c=2$$

这就是第(3)问的解。

若 $a=0$, $b=0$, 代入上式, 得: $c=2$

这就是第(1)问的解。

若 $a=0.5$, 代入上式, 得:

$$b=0.25, c=1.5$$

这就是第(2)问的解。

答案: (1)2 (2)0.25 1.5 (3) $a+c=2$ $2b+c=2$

● 锦囊妙计

1. 恒温恒容条件下的等效平衡

恒温恒容条件下,建立等效平衡的条件是:反应物投料量相当。如在 $t^\circ\text{C}$ 的 $V\text{L}$ 恒温恒容甲、乙两容器中,甲中投入 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 ,乙中投入 2 mol SO_3 ,平衡时两容器中 SO_3 的体积分数相等。

若某平衡反应为:



且 $m+n=p+q$, 则压强对平衡无影响,这时建立等效平衡的条件是:相同反应物的投料比相等;若投料物质不一样时,可依反应方程式转化后再作比较。如温度 $t^\circ\text{C}$ 、体积为 $V\text{L}$

的甲、乙两恒温恒容容器中，甲中充入 1 mol 的 I₂ 蒸气和 1 mol 的 H₂，乙中充入 3 mol 的 I₂ 蒸气和 3 mol 的 H₂，那么平衡时，甲、乙两容器中 HI 的体积分数相同。

2. 恒温恒压条件下的等效平衡

恒温恒压条件下，建立等效平衡的条件是：相同反应物的投料比相等。若投料物质不相同，可依反应方程式完全转化后作比较。如 3 L 带活塞的甲、乙两容器，保持 *t*°C 和 1 标准大气压，甲中投入 2 mol N₂ 和 5 mol H₂，乙中投入 4 mol N₂ 和 10 mol H₂，建立平衡时，两容器中 NH₃ 体积分数相等。

● 歼灭难点训练

1. (★★★) 将 2.0 mol SO₂ 气体和 2.0 mol SO₃ 气体混合于固定体积的密闭容器中，在一定条件下发生反应：2SO₂(g) + O₂(g) \rightleftharpoons 2SO₃(g)，达到平衡时 SO₃ 为 *n* mol。在相同温度下，分别按下列配比在相同密闭容器中放入起始物质，平衡时 SO₃ 等于 *n* mol 的是()

- A. 1.6 mol SO₂ + 0.3 mol O₂ + 0.4 mol SO₃
- B. 4.0 mol SO₂ + 1.0 mol O₂
- C. 2.0 mol SO₂ + 1.0 mol O₂ + 2.0 mol SO₃
- D. 3.0 mol SO₂ + 1.0 mol O₂ + 1.0 mol SO₃

2. (★★★★) 在一固定容积的密闭容器中，充入 2.0 mol A 和 1.0 mol B 发生如下反应：
2A(g) + B(g) \rightleftharpoons xC(g)

达到平衡后，C 的体积分数为 φ(C)。若维持容器体积和温度不变，改为充入 0.6 mol A、0.3 mol B 和 1.4 mol C 为起始物质，反应达平衡后，C 的体积分数也为 φ(C)，则 *x* 可能为()

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

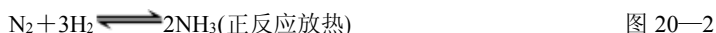
3. (★★★★) 在一个固定体积的密闭容器中，保持一定温度，进行以下反应：



已知加入 1 mol H₂ 和 2 mol Br₂ 时，达到平衡后生成 *a* mol HBr(见下表的“已知”项)，在相同条件下，且保持平衡时各组分的含量不变，对下列编号(1)~(3)的状态，填写表中的空白。

编号	起始状态(mol)			平衡时 HBr(g) 物质的量(mol)
	H ₂	Br ₂	HBr	
已知	1	2	0	<i>a</i>
(1)	2	4	0	
(2)			1	0.5 <i>a</i>
(3)	<i>m</i>	<i>n</i> (<i>n</i> ≥ 2 <i>m</i>)		

4. (★★★★★) 在一定温度下，把 2.0 体积 N₂ 和 6.0 体积 H₂ 通入一个带活塞的体积可变的容器中，活塞的一端与大气相通，如图 20—2 所示。容器中发生的反应如下：



若反应达到平衡后，测得混合气体为 7.0 体积。试回答：

(1) 保持上述反应温度不变，设 *a*、*b*、*c* (*a*:*b*:*c* = 1:3:2) 分别代表初始加入的 N₂、H₂ 和 NH₃ 的体积，如果反应达到平衡后，混合气体中各物质的体积分数仍与上述平衡完全相同。那么：

① 若 *a* = 1.0，*c* = 2.0，则 *b* = _____。在此情况下，反应起始时将向 _____ 方向进行(填“正”或“逆”)。

② 若规定起始时反应向逆方向进行，则 *c* 的范围是 _____。(用含 *a*、*b* 的式子表示)。

(2) 在上述装置中，若需控制平衡后混合气体为 6.5 体积，则可采取的措施是 _____，原因是 _____。

附：参考答案

难点磁场

提示：题设条件为恒温恒压，凡通入 SO_2 和 O_2 物质的量比与题干相同者都符合题意，不论 SO_3 通入多少，都符合题意。

答案：ABC

歼灭难点训练

1.提示：依据恒温恒容下建立等效平衡的条件：投料量相等，将备选项中 O_2 完全转化后，得如下数据：

A.1.0 mol SO_2 +1.0 mol SO_3

B.2.0 mol SO_2 +2.0 mol SO_3

C.4.0 mol SO_3

D.1.0 mol SO_2 +3.0 mol SO_3

与题干比较，可知只有 B 符合题意。

答案：B

2.解析：恒温恒容条件下，建立等效平衡的条件有两种情况：①当反应物的计量数之和不等于生成物的计量数之和时，必须投料量相等(若投料物质不一样，则应依化学方程式转化后再作比较)；②当反应物的计量数之和等于生成物的计算数之和时，投料比相等亦可(若投料物质不一样，则应依化学方程式转化后再作比较)。依据前一种观点，可知 B 项可选；依据后一种观点，可知 C 项可选。

答案：BC

3.解析：“平衡不因压强的改变而移动”是此题一个很重要的已知条件。

$$\text{H}_2(\text{g})+\text{Br}(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g}) \sim n_{\text{平}}(\text{HBr})$$

已知	1	2	0	a
(1)	2	4	0	$2a$
(2)	$\begin{cases} 0.5 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 0.5 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.5a \\ 0.5a \end{cases}$
(3)	$\begin{cases} m \\ m+0.5x \end{cases}$	$\begin{cases} n \\ n+0.5x \end{cases}$	$\begin{cases} x \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} y \\ y \end{cases}$

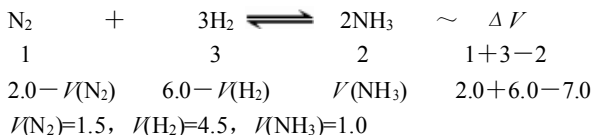
$$(m+0.5x):(n+0.5x):y=1:2:a$$

解之， $x=2(n-2m)$ ， $y=(n-m)a$ 。

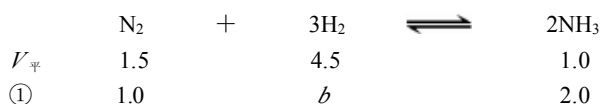
答案：(1) $2a$ (2) 0.5 (3) $2(n-2m)$ $(n-m)a$

4.解析：(1)题设反应是在恒温恒压下进行的，恒温恒压建立等效平衡的条件是：相同物质的投料比相等(若投料物质不一样，可依化学方程式转化后再作比较)。就本题而言，不论向原平衡体系中充入任意体积的 NH_3 ，还是充入任意体积的比例符合 $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)=2.0:6.0=1:3$ 的 N_2 和 H_2 的混合气体，建立新平衡后，混合气体中各气体的体积分数都与原平衡体系中同种物质的体积分数相同。

先求原平衡体系中 N_2 、 H_2 、 NH_3 的体积： $V(\text{N}_2)$ 、 $V(\text{H}_2)$ 、 $V(\text{NH}_3)$

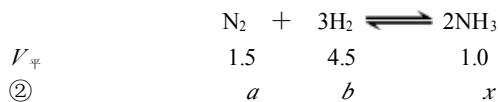


则 $a=1.0$ ， $c=2.0$ 时， b 的求法为



因为 NH₃ 投入的多少对等效平衡无影响, 所以 $\frac{1.5}{1.0} = \frac{4.5}{b}$ $b=3.0$

若求起始时, 反应向逆反应方向进行的 c 的范围, 须先求加入多少 c 平衡不移动, 即在已充入 a 体积 N₂ 和 b 体积 H₂ 的前提下, 先求 c 的平衡不动量。当然, 这时 a 、 b 应为已知量。设平衡不移动时充入 NH₃ 的体积为 x



则当 $\frac{1.5}{a} = \frac{4.5}{b} = \frac{1.0}{x}$ 时, 平衡不移动, 解得: $x = \frac{2a}{3}$ (或 $x = \frac{2b}{9}$)

所以, 当 $c > \frac{2a}{3}$ (或 $c > \frac{2b}{9}$) 时; 起始时反应逆向进行。

答案: (1) ① 3.0 逆 ② $c > \frac{2a}{3}$ (或 $c > \frac{2b}{9}$) (2) 适当降温或加压 降温或加压,

平衡向正反应方向移动, 气体总物质的量减少

难点 21 切割法

晶体结构微观, 如何确定晶体内指定粒子的数目, 需要通过想象而完成, 因此显得特别难。切割法是突破这一难点的一种方法。

● 难点磁场

请试做下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

根据图 21—1 推测, CsCl 晶体中:

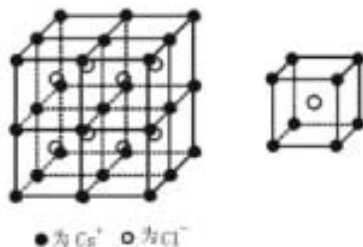


图 21—1

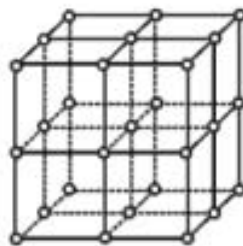
(1) 每个 Cs⁺ 周围距离相等且最近的 Cs⁺ 数目为 _____;

(2) 每个 Cs⁺ 周围距离相等且次近的 Cs⁺ 数目为 _____;

(3) 每个 Cs⁺ 周围相邻的 Cs⁺ 数目为 _____。

● 案例探究

[例题] 图 21—2 中直线交点处的圆圈为氯化钠晶体中 Na⁺ 或 Cl⁻ 所处的位置, 请将其中代表 Na⁺ 的圆圈涂黑, 以完成氯化钠晶体结构示意图, 图中每个 Na⁺ 周围与它最接



近且距离相等的 Na^+ 共有_____个。

命题意图：本题主要考查学生对图形的观察能力和三维空间想象能力。

知识依托： NaCl 的晶体结构，三维空间。

错解分析：不清楚 NaCl 晶体中 Na^+ 、 Cl^- 个数比为 1 : 1，不知道 NaCl 晶体中 Na^+ 和 Cl^- 交替出现，从而不能准确将代表 Na^+ 的圆圈涂黑；甚至有人面对众多圆圈，觉得图 21—2

无从下手。没有准确的开始，必然导致错误的结果。

解题思路： NaCl 晶体是由 Na^+ 和 Cl^- 互相结合在一起而堆积起来的，因为同性相斥，异性相吸，阴、阳离子肯定是交替出现的。题中所给出的晶体的 9 个平面，每个平面的中心是 1 个离子，其上、下、前、后、左、右共有 6 个与之相反电荷的离子，平面的 4 个角上则是 4 个与之相同电荷的离子。按照这种认识，只要将题示图中任何一个圆圈涂黑(即认为它是 Na^+)，然后再将与之相间隔的一个圆圈涂黑，就得到了 NaCl 晶体示意图。

但是，这样的涂黑，会得到两种不同的图形：一种处于立方体中心的是 Na^+ ，另一种则是处于立方体中心的是 Cl^- 。

如果得到前一种图形，对这两个问题的回答将比较方便；如果得到后一种图形，回答第二个问题时将会困难一些。为方便观察，首先应该把处于立方体中心的那个圆圈涂黑，让它表示 Na^+ 。

居于立方体中心的 Na^+ ，实际上共有 3 个平面通过。这样，我们可对该图形沿 x —平面、 y —平面、 z —平面分别进行切割，得到如下三个平面：

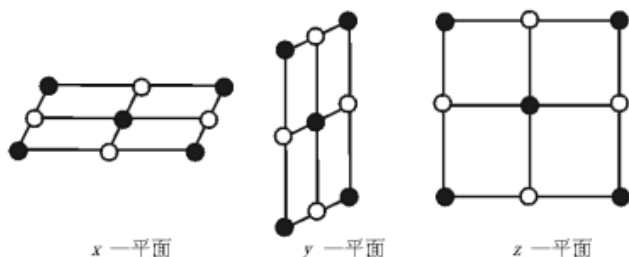
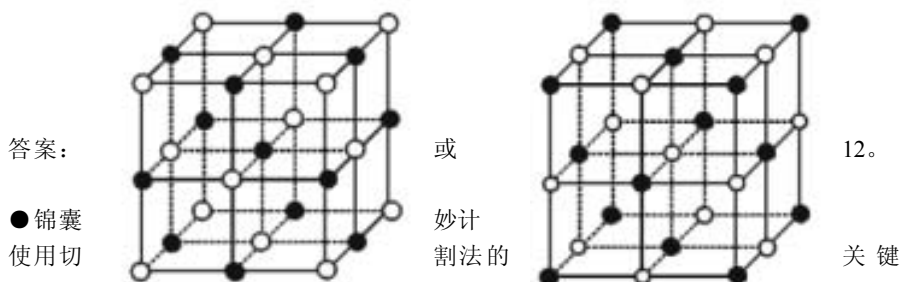


图 21—3

从图 21—3 中可以清楚地看出，在通过中心 Na^+ 的 3 个平面内，每个平面都有 4 个 Na^+ 居于平面的 4 个角上(也即 4 个顶点上)，这 4 个 Na^+ 与中心 Na^+ 距离最近且距离相等，符合题目要求。因此，在 NaCl 晶体中，每个 Na^+ 周围与它最接近且距离相等的 Na^+ 数目是 12 个。



A.所有 Mo 原子的配位数都是 6, 形成 $[\text{MoO}_6]^{n-}$, 呈正八面体, 称为“小八面体”(图 21—7, 只画出部分, 下同);

B.6 个“小八面体”共棱连接可构成一个“超八面体”(图 21—8);

C.“孪超八面体”可由两个“超八面体”共用 2 个小八面体形成(图 21—9)。



图 21—7



图 21—8



图 21—9

(1)小八面体的化学式 $[\text{MoO}_6]^{n-}$ 的 $n=$ _____。

(2)超八面体的化学式是_____。

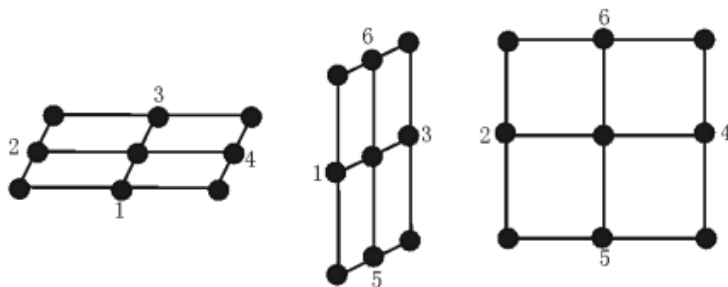
(3)“孪超八面体”的化学式是_____。

附: 参考答案

难点磁场

解析:

(1)、(2)(切割法)沿 x 、 y 、 z 三平面分别切割得:



其中标号(1~6)原子(有重复)与中心原子距离相等且最近(6 个)未标号原子(没有重复)与中心原子距离相等且次近(12 个)。

(3)题图所列周边 Cs^+ 都与中心 Cs^+ 相邻, 其数目为 $9 \times 3 - 1 = 26$ 。

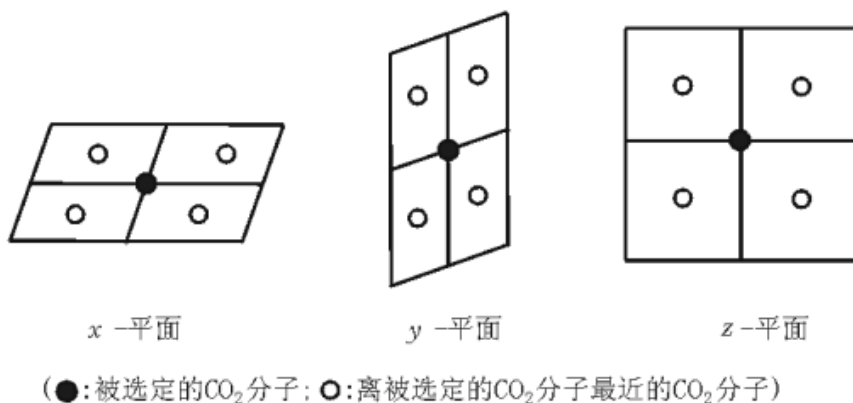
答案: 6 12 26

歼灭难点训练

1. A

2.解析: 可以想象, 干冰晶体中, 图示图形的周围紧密堆着许多正方体——每个面和棱上都连着 1 个, 共计个数: $6 + 12 = 18$ 。

选取某个顶点上的 CO_2 分子为研究对象, 则离它最近的 CO_2 是与它相连的每个侧面中的 CO_2 分子。以该 CO_2 分子为中心沿 x 、 y 、 z 平面分别进行切割得如下三个平面:

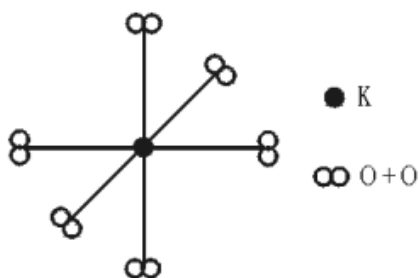


由此可知答案。

答案: D

3.解析: 将两个相邻的氧离子看作一个质点, 此结构即为 NaCl 晶体结构, 仿照例题可得第一空答案。

选定一个钾离子为研究对象, 通过该钾离子沿 x 、 y 、 z 三轴对晶体进行切割(想象出未画出部分), 得下图:



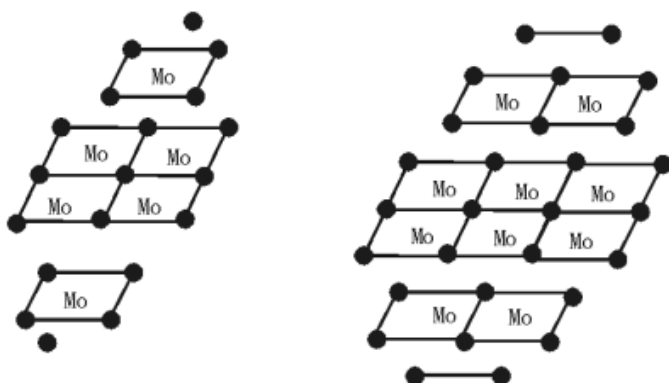
可见, 每个钾离子周围有 12 个氧离子。

答案: 12 12

4.解析: (1)根据分子中化合价代数和为零, 即可求得 n 值;

$$n = | +6 + 6 \times (-2) | = | -6 | = 6。$$

(2)(3)对超八面体和孪超八面体进行切割(想象补充出未画出部分), 使抽象的立体结构变为简单的点线结构, 答案直观明了。如下图。



超八面体化学式为 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 。“孪超八面体”化学式为 $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{28}]^{4+}$ 。

答案: (1)6 (2) $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (3) $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{28}]^{4+}$

难点 22 均摊法

均摊是指每个图形平均拥有的粒子数目,均摊法是解决晶体的化学式、晶体中离子间距离的常用方法,使用不当,就会得出错误的结论。

● 难点磁场

请试做下列题目,然后自我界定学习本篇是否需要。

纳米材料的表面粒子占总粒子数的比例极大,这是它有许多特殊性质的原因。假设某氯化钠纳米颗粒的大小和形状恰好与氯化钠晶胞的大小和形状相同(如图 22—1 所示),则这种纳米颗粒的表面粒子数与总粒子数的比值为()

- A. 7 : 8
- B. 13 : 14
- C. 25 : 26
- D. 26 : 27

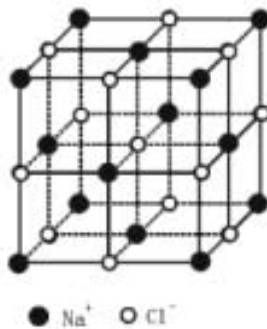
● 案例探究

[例题]氯化钠晶体结构中, Na^+ (●)和 Cl^- (○)都是等距离交错排列的(如图 22—2)。

已知食盐摩尔质量为 $58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 密度为 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 阿伏加德罗常数为 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。在食盐晶体中两个距离最近的 Na^+ 中心间的距离接近于

- A. $3.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$
- B. $3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$
- C. $4.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$
- D. $5.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$

命题意图: 主要考查学生对图表的观察能力和空间想象能力。



NaCl 晶体的晶胞

图 22—1

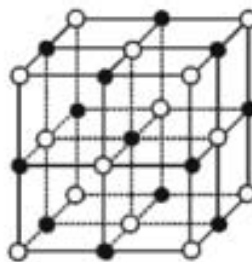


图 22—2

知识依托：密度公式。

错解分析：没有展开想象，不知道 NaCl 晶体是图示结构单元的向外延伸，误以为图示结构单元代表了 14(或 13, 或 13.5)个 NaCl “分子”，从而计算出错误的结果。而不能将密度公式应用到本题中来，也就不会有正确的解题思路。

解题思路：从题给图中选出 1 个最小的正方体为研究对象(如图 22—3)，则该小正方体平均拥有 Na^+ (或 Cl^-)数为：

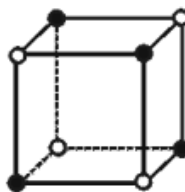


图 22—3

$$M(\text{Na}^+) = M(\text{Cl}^-) = 1 \times \frac{1}{8} \times 4 = \frac{1}{2}$$

而拥有 $\frac{1}{2}$ 个 Na^+ 和 Cl^- 的小正方体的密度与食盐密度相同。设食盐晶体中两个距离最近

的 Na^+ 中心间的距离为 x ，则该小正方体的体积为 $(x/\sqrt{2})^3$ ，由密度公式得：

$$\frac{58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \times \frac{1}{2} = 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times \left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right)^3$$

$$x = 4.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

答案：C

●锦囊妙计

应用均摊法解题，首先要搞清楚题给的图形是一个独立的结构单元，还是一个可以延伸的重复结构单元。若是一个独立的结构单元，那么图形上的所有粒子，都被该图形所拥有，不能与其他图形分摊。如果是一个可以延伸的重复结构单元，则处于图形边缘上的粒子不能归该图形独自拥有，应该与其相邻图形均摊。

●歼灭难点训练

1.(★★★)某物质由 A、B、C 三种元素组成，其晶体中粒子排列方式如图 22—4 所示，则该晶体的化学式为()

A. AB_3C_3

B. AB_3C

C. $\text{A}_2\text{B}_3\text{C}$

D. $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}$

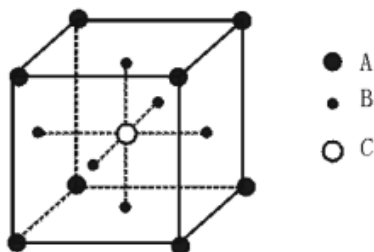
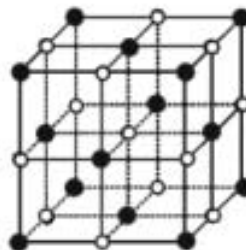


图 22—4

2.(★★★★)最近发现一种由钛(Ti)原子和碳原子构成的气态团簇分子，分子模型如图 22—5 所示，顶角和面心的原子是钛原子，棱的中心和体心的原子是碳原子，它的化学式是()

A. TiC

B. Ti_2C_3



C. $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$

D. Ti_4C_7

3.(★★★★)第28届国际地质大会提供的资料显示,海地有大量的天然气水合物,可满足人类1000年的能源需要。图22—5

天然气水合物是一种晶体,晶体中平均每46个水分子构建成8个笼,每个笼可容纳1个 CH_4 分子或1个游离 H_2O 分子。

若晶体中每8个笼只有6个容纳了 CH_4 分子,另外2个笼被游离 H_2O 分子填充,则天然气水合物的平均组成可表示为:()

A. $\text{CH}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

B. $\text{CH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

C. $\text{CH}_4 \cdot 7\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$

D. $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

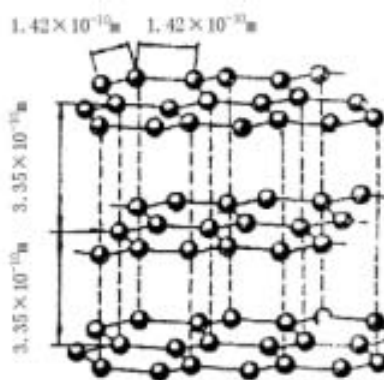
4.(★★★★)已知:正六边形的面积 $S = \frac{1}{2} \times a^2 \times \sin 60^\circ \times 6$

其中 a 为正六边形的边长,而 $\sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0.866$

试结合下列数据和图形回答有关问题。

(1)12.0 g 石墨中,正六边形个数是_____;

(2)石墨晶体的密度是_____。



石墨的晶体结构示意图

的晶体结构俯视图

图22—6

附: 参考答案

难点磁场

解析: 一个 NaCl 纳米颗粒是一个独立的结构单元,不具延伸性。题给图形中的表面粒子数为26,总粒子数为27,其比为26:27。

答案: D

歼灭难点训练

1.解析: 本题有以下两种解法。

方法1(均摊法): 如图所示的每个单位,平均拥有A原子个数: $1 \times \frac{1}{8} \times 8 = 1$, 平均拥有

B 原子个数： $1 \times \frac{1}{2} \times 6 = 3$ ，平均拥有 C 原子个数：1，则其化学式为 AB_3C 。

方法 2(类比法)：若从晶体中去掉 B 原子便得 CsCl 晶体结构，可见该晶体中 A、B 原子个数比为 1:1，因而 B 为正确答案。

答案：B

2.提示：题给图形是一个独立的结构单元，不具重复性，不能用均摊法，不要误选 A。

答案：C

3.解析：由题意，8 个笼(即 46 个水分子)中容纳了 6 个 CH_4 分子和 2 个 H_2O 分子，则其化学总式为： $46H_2O \cdot 2H_2O \cdot 6CH_4$ ，即 $48H_2O \cdot 6CH_4$ ；其最简式为： $8H_2O \cdot CH_4$ 或 $CH_4 \cdot 8H_2O$ 。

答案：B

4.解析：(1)(均摊法)：每个正六边形平均占有的 C 原子数为： $\frac{1}{3} \times 6 = 2$

12.0 g 石墨中 C 原子数为： $\frac{12.0 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6.02 \times 10^{23}$

则 12.0 g 石墨中正六边形个数为： $\frac{6.02 \times 10^{23}}{2} = 3.01 \times 10^{23}$

(2)(切割法)：设想先将 12.0 g 石墨晶体切割成若干个小六棱柱，然后再将这若干个小六棱柱叠加在一起得到一个大六棱柱。则每个小六棱柱的底面积为：

$$S = \frac{1}{2} \times (1.42 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 \times \sin 60^\circ \times 6 = 5.24 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

由图知，每两个正六边形之间距离为 $3.35 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ，故切割后的小正六棱柱高之和约为：

$$h = 3.35 \times 10^{-8} \text{ cm} \times (3.01 \times 10^{23} - 1) = 1.01 \times 10^{16} \text{ cm}$$

12.0 g 石墨晶体的体积为：

$$V = Sh = 5.24 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \times 1.01 \times 10^{16} \text{ cm} = 5.29 \text{ cm}^3;$$

石墨密度为： $\rho = \frac{12.0 \text{ g}}{5.29 \text{ cm}^3} = 2.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

答案：(1) 3.01×10^{23} (2) $2.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

难点 23 燃料电池

燃料电池两电极都不参加反应，反应的是通到电极上的燃料和氧气，电极反应式的书写有难度。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

熔融盐燃料电池具有高的发电效率，因而受到重视，可用 Li_2CO_3 和 Na_2CO_3 的熔融盐混合物作电解质，CO 为阳极燃气，空气与 CO_2 的混合气为阴极助燃气，制得在 650°C 下工作的燃料电池，完成有关的电池反应式：



正极反应式：_____。

总电池反应式：_____。

●案例探究

[例题]某原电池中盛有 KOH 浓溶液，若分别向_____ (填“正”或“负”，下同)极通入可燃性气体，向_____极通入 O_2 ，则电路中就有电流通过，试完成下列问题：

	可燃性气体	正极反应	负极反应	电池总反应	pH 变化
(1)	H_2				
(2)	H_2S				
(3)	CO				
(4)	CH_4				
(5)	C_2H_4				
(6)	C_2H_2				

命题意图：考查学生书写燃料电池电极反应的能力。

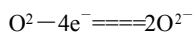
知识依托：原电池原理和氧化还原反应原理。

错解分析：忽视电解质溶液是 KOH 溶液，误以为负极能放出酸性气体。

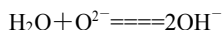
解题思路：燃料电池中，负极通入的气体具有可燃性，在反应中失去电子，被氧化到较高价态：氢元素将被氧化到最高价：+1 价，在碱性溶液中产物不是 H^+ ，而是 H_2O —— H^+ 与 OH^- 结合的产物。

H_2S 中硫元素，含碳物质中的碳元素将被氧化到 +4 价，而 +4 价的硫(或 +4 价的碳)又不能单独存在，在其常见形式 SO_2 和 SO_3^{2-} (或 CO_2 和 CO_3^{2-}) 中，因周围环境显碱性生成酸性氧化物是不可能的，产物应为 SO_3^{2-} (或 CO_3^{2-})， O^{2-} 由谁来提供？显然是 OH^- ，提供 O^{2-} 后裸露的 H^+ 怎么办？与别的 OH^- 结合生成 H_2O 。若燃料中含有 +1 价的氢元素，则它反应前后的价态不变(都是 +1 价)，氢元素反应前在含碳燃料中，反应后在生成物水中。负极电极反应式可根据电荷守恒而配平。

燃料电池中，正极通入的 O_2 得电子被还原，成为 O^{2-} 。



O^{2-} 被 H_2O 分子俘获变为 OH^- ：



将正、负两极电极反应式叠加，可得电池总反应。根据电池总反应可判定电解质溶液 pH 的变化。

答案：

	正极反应	负极反应	电池总反应	pH 变化
(1)	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	$\text{H}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	变小
(2)		$\text{H}_2\text{S} - 6\text{e}^- + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	变小

(3)	$\text{CO} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^-$ $\rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CO} + \text{O}_2 + 4\text{OH}^-$ $\rightleftharpoons 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	变小
(4)	$\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 10\text{OH}^-$ $\rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ $\rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	变小
(5)	$\text{C}_2\text{H}_4 - 12\text{e}^- + 16\text{OH}^-$ $\rightleftharpoons 2\text{CO}_3^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 + 4\text{OH}^-$ $\rightleftharpoons 2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	变小
(6)	$\text{C}_2\text{H}_2 - 10\text{e}^- + 14\text{OH}^-$ $\rightleftharpoons 2\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$	$2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 + 8\text{OH}^-$ $\rightleftharpoons 4\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	变小

●锦囊妙计

燃料电池的负极反应，一般较难写出，而正极反应和电池总反应却较易写出。用电池总反应减去正极反应可得负极反应，这是写负极反应式的一种巧妙方法。

●歼灭难点训练

1.(★★★)将例题中的惰性电极改为 Al 电极和 Mg 电极，并停止通气体，则：

(1)正极反应为：_____；

(2)负极反应为：_____；

(3)电极总反应式为：_____；电解质溶液的 pH 变化为：_____ (填“增大”“不变”或“变小”)。

2.(★★★★)将例题中的“KOH(aq)”改为：稀 H₂SO₄，其他同例题，试回答前(4)问。

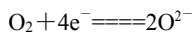
3.(★★★★)将 Al、Fe 两电极分别插入盛有稀 HNO₃ 的电解质溶液中组成原电池，试回答 1 题中三个问题。

4.(★★★★★)将 Al、Cu 两电极分别插入盛有 18.4 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄(aq)中组成原电池，试回答 1 中三问。

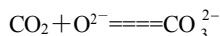
附：参考答案

难点磁场

提示：原电池中，正极上富余电子，通入正极上的 O₂ 得到电子：

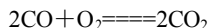


O²⁻ 半径很小，在熔盐中不能单独存在，被 CO₂ 分子俘获：



将正、负两极上的电极反应式叠加，可得总反应方程式。

答案： $\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_3^{2-}$

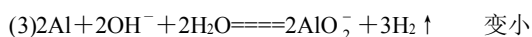


歼灭难点训练

1.提示：碱性溶液中，Al 比 Mg 活泼，负极上 Al 失去电子。正极上 H₂O 得电子，逸出 H₂，生成 OH⁻。

答案：(1) $6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 6\text{OH}^- + 3\text{H}_2 \uparrow$ (或 $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{H}_2 \uparrow$)

(2) $2\text{Al} - 6\text{e}^- + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{AlO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O}$



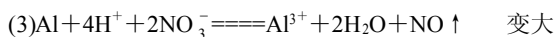
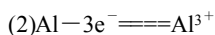
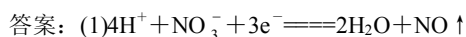
2.提示：负极上， H_2 、 H_2S 、 CO 、 CH_4 失电子，分别生成 H^+ 、 H^+ 和 SO_2 、 CO_2 、 H^+ 和 CO_2 ，产物中 O 原子由 H_2O 提供。正极上， O_2 得电子变为 O^{2-} ， O^{2-} 与 H^+ 结合生成 H_2O 。

如果有水生成，溶液的浓度和 pH 都会发生变化。

答案：

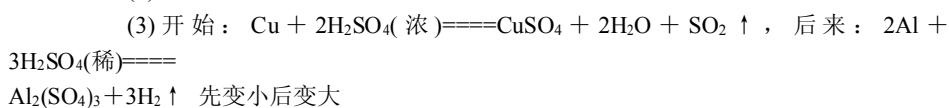
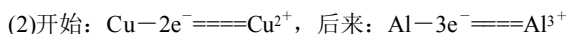
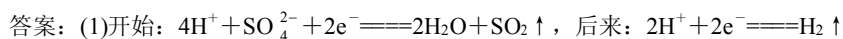
	正极反应	负极反应	电池总反应	pH 变化
(1)	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	变大
(2)		$\text{H}_2\text{S} - 6\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 \uparrow + 6\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	变大
(3)		$\text{CO} - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow$	不变
(4)		$\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}^+$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	变大

3.提示：活泼金属 Al 失电子变成 Al^{3+} ，电子由负极流向正极，正极上 NO_3^- (而非 H^+) 得电子变成 NO 逸出，同时有 H^+ 参加反应，与 NO_3^- 的另外 2 个 -2 价的 O 原子结合成 H_2O 分子。



4.解析：活泼金属 Al 在浓硫酸中钝化，Cu 作负极失去电子成为 Cu^{2+} ，电子流向正极，正极上溶液中的 H_2SO_4 分子得到电子变为 H_2O 和 SO_2 。由于纯硫酸的电离度大于纯水的电离度。而在水参加的电极反应式中， H_2O 分子可拆为 H^+ 和 OH^- ，所以浓硫酸参加的电极反应式中， H_2SO_4 分子可拆成 H^+ 和 SO_4^{2-} ；而依照离子方程式的写法，可知在电池反应中 H_2SO_4 分子不能拆分为离子。

因为电池反应中， H_2SO_4 被消耗，且有 H_2O 生成，所以 H_2SO_4 逐渐变稀， $c(\text{H}^+)$ 逐渐变大，pH 逐渐变小，直至浓 H_2SO_4 变成稀 H_2SO_4 ，Cu 与稀 H_2SO_4 不再发生反应。但这时 Al 与稀 H_2SO_4 发生反应，负极上 Al 失电子变为 Al^{3+} ，正极上 H^+ 得电子变为 H_2 。稀 H_2SO_4 被消耗， $c(\text{H}^+)$ 变小，pH 变大。



难点 24 电解原理

电解池既能与学科内知识交叉，也可在学科间形成知识交叉，因而其题相对较难。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

有一电解池，电极为惰性电极，内装 $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ ，通以直流电，惰性电极上发生化学反应。

(1) 阴极上的反应为：_____；

(2) 阳极上的反应为：_____。

● 案例探究

[例题] 某学生试图用电解法根据电极上析出物质的质量来验证阿伏加德罗常数，其实验方案的要点为：

① 用直流电电解氯化铜溶液，所用仪器如图 24—1。

② 强度为 I A，通电时间为 t s 后，精确测得某电极上析出的铜的质量为 m g。

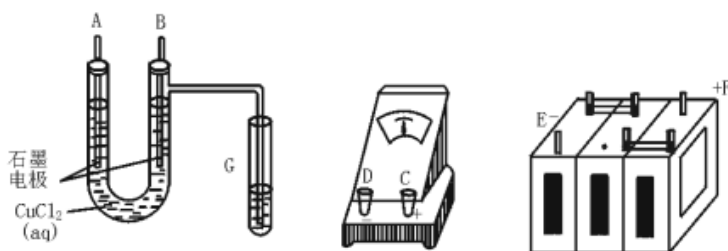


图 24—1

试回答：

(1) 这些仪器的正确连接顺序为(用图中标注仪器接线柱的英文字母表示，下同)

E 接 _____，C 接 _____，_____ 接 F。

实验线路中的电流方向为 _____ → _____ → C → _____ → _____

(2) 写出 B 电极上发生反应的离子方程式 _____，G 试管中淀粉 KI 溶液变化的现象为 _____，相应的离子方程式是 _____。

(3) 为精确测定电极上析出铜的质量，所必需的实验步骤的先后顺序是 _____。

① 称量电解前电极质量 ② 刮下电解后电极上的铜并清洗 ③ 用蒸馏水清洗电解后电极
④ 低温烘干电极后称量 ⑤ 低温烘干刮下的铜后称量 ⑥ 再次低温烘干后称量至恒重

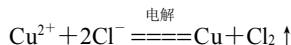
(4) 已知电子的电量为 1.6×10^{-19} C。试列出阿伏加德罗常数的计算表达式：

$N_A =$ _____。

命题意图：考查学生对电解原理的理解及完成电解实验的能力。

知识依托：电解原理。

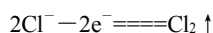
错解分析：电解 $\text{CuCl}_2(\text{aq})$ 发生如下反应：



Cl_2 有毒，须作处理，装置中 G，作用即此，如果不注意观察，忽略了或猜不透 G 的作用，就会得出错误的答案。不能排除②⑤干扰，也会得出错误答案。

解题思路：

(1)B 电极上应产生 Cl_2 :



B 极上流出电子, 电子进入直流电源的正极, 即 F 极, 由此可得仪器连接顺序及电流方向。

(2)B 中产生 Cl_2 , Cl_2 进入 G 中与 KI 反应, 有 I_2 生成, I_2 使淀粉变蓝色。

(3)镀在 A 电极上的 Cu 是没必要刮下的, 也无法刮干净, 还能将 A 电极材料刮下, 故 ②⑤ 两步须排除在外。

(4)由电学知识, 可求电量 Q :

$$Q = IA \times t = It \text{ C}$$

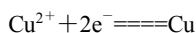
由此可求出通过的电子个数:

$$N(\text{e}^-) = \frac{It \text{ C}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ C}} = \frac{It}{1.6 \times 10^{-19}}$$

其物质的量为:

$$n(\text{e}^-) = \frac{It}{1.6 \times 10^{-19}} \div N_A = \frac{It}{1.6 \times 10^{-19} N_A}$$

而电子个数与 Cu 的关系为:

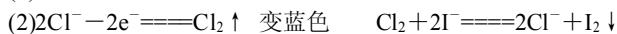


根据生成 Cu m g 得:

$$\frac{m \text{ g}}{64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{It}{1.6 \times 10^{-19} N_A} \times \frac{1}{2}$$

N_A 可求。

答案: (1)D A B F B A D E



(3)①③④⑥

$$(4)N_A = \frac{64}{m} \times \frac{It}{2 \times 1.6 \times 10^{-19}} \text{ mol}^{-1}$$

● 锦囊妙计

1.电解时, 要注意阴离子的放电顺序:

$\text{S}^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{低价含氧酸根} > \text{OH}^- > \text{高价含氧酸根} > \text{F}^-$

若用比 Ag 活泼的金属作电极进行电解时, 金属阴极被保护, 金属阳极被腐蚀, 即其放电能力大于 S^{2-} 。

2.电镀和电解精炼都属于电解, 可应用电解原理解决该类问题。

3.电解与电学相联系, 电子与电流的关系为:

$$n(\text{e}^-) = \frac{QC}{1.6 \times 10^{-19} N_A} = \frac{IA \cdot t}{1.6 \times 10^{-19} N_A}$$

● 歼灭难点训练

1.(★★★)下列关于铜电极的叙述正确的是()

- A.铜锌原电池中铜是正极
- B.用电解法精炼粗铜时粗铜作阴极
- C.在镀件上电镀铜时可用金属铜作阳极

D. 电解稀 H_2SO_4 制取 H_2 、 O_2 时铜作阳极

2.(★★★★)用 Pt 电极电解 $\text{AgF}(\text{aq})$, 电流强度为 $a\text{A}$, 通电时间为 $t\text{min}$, 阴极增重 $m\text{g}$, 阳极上生成标准状况下的纯净气体 $V\text{L}$, 以 $q\text{C}$ 表示一个电子的电量, M_r 表示 Ag 的相对原子质量, 则阿伏加德罗常数 N_A 可表示为()

A. $\frac{1344at}{qV}\text{mol}^{-1}$

B. $\frac{atM_r}{qm}\text{mol}^{-1}$

C. $\frac{60atM_r}{qm}$

D. 以上答案都不对

3.(★★★★)用图 24—2 所示的装置进行电解。通电一会儿, 发现湿润的淀粉 KI 试纸的 C 端变为蓝色。则:

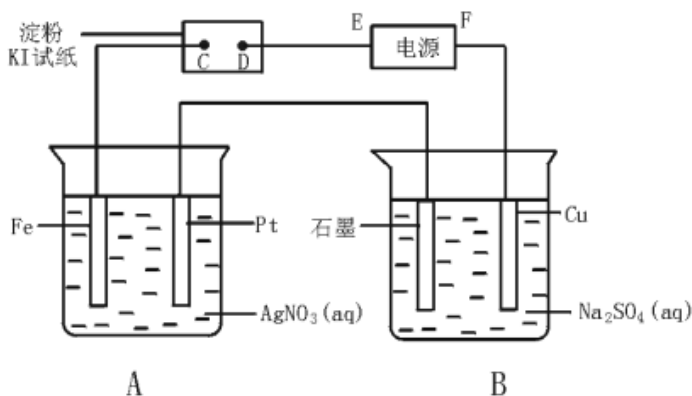


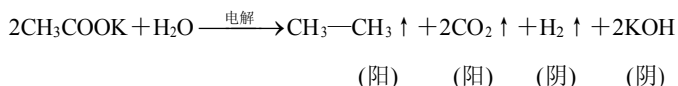
图 24—2

(1)A 中发生反应的化学方程式为_____。

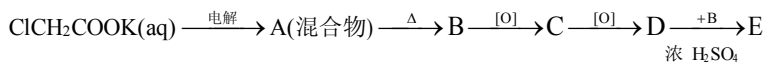
(2)在 B 中观察到的现象是_____、_____、_____。

(3)室温下, 若从电解开始到时间 $t\text{s}$, A、B 装置中共收集到标准状况下的气体 0.168L , 若电解过程中无其他副反应发生, 经测定电解后 A 中溶液体积恰为 1000mL , 则 A 溶液的 pH 为_____。

4.(★★★★★)将羧酸的碱金属盐电解可得烃类化合物。例如:



据下列衍变关系回答问题:



(1)写出电极反应式
阳极_____, 阴极_____。

(2)写出下列反应方程式
A→B: _____, B→C: _____。

(3)D 和 B 在不同条件下反应会生成三种不同的 E, 试写出它们的结构简式_____, _____、_____。

附：参考答案

难点磁场

解析：电解池中存在四种离子： H^+ 、 OH^- 、 Na^+ 和 SO_3^{2-} ，阴极吸引阳离子 H^+ 和 Na^+ ，

H^+ 得到电子成为 H_2 逸出；阳极吸引阴离子 OH^- 和 SO_3^{2-} ， SO_3^{2-} 失去电子成为 SO_4^{2-} 。

答案：① $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow$ ② $SO_3^{2-} - 2e^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+$

歼灭难点训练

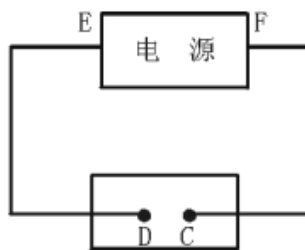
1. AC

2.提示：若认为逸出气体是 F_2 ，则会误选A；若粗心未把 $t \text{ min}$ 转化为 $60t \text{ s}$ 进行计算，

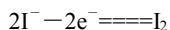
则会误选B；若忽视单位则会误选C。正确答案应是： $\frac{60atM}{qm} \text{ mol}^{-1}$

答案：D

3.提示：可以认为线路中串联了3个电解池。当选定一个为研究对象时，另外的2个可看作是线路或是电阻。



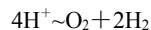
先选定湿润的淀粉KI试纸为研究对象。由于C端变为蓝色，可知C端有 I_2 生成：



I_2 使淀粉变蓝色。该反应是在电解池的阳极发生的反应，由此可以断定外接电源的E端为负极，F端为正极。

(1)(2)选A(或B)为研究对象，可忽略B(或A)和淀粉KI试纸的存在。

(3)由题意可得如下关系式：



根据气体的体积可求出 $n(H^+)$ 、 $c(H^+)$ 及pH。

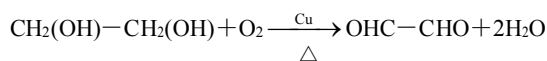
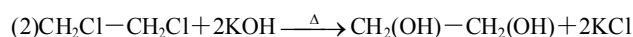
答案：(1) $4AgNO_3 \xrightarrow{\text{电解}} 4Ag + O_2 \uparrow + 4HNO_3$

(2)石墨极有气泡产生 Cu极周围变蓝色 溶液中有蓝色沉淀生成

(3)2

4.解析：准确理解题给信息是解决问题的关键。电解 $CH_3COOK(aq)$ 时，阳极吸引阴离子： CH_3COO^- 和 OH^- ，事实上放电的是 CH_3COO^- ， $2CH_3COO^- - 2e^- \longrightarrow 2CO_2 \uparrow + CH_3 - CH_3 \uparrow$ ，阴极吸引阳离子： H^+ 和 K^+ ，放电的是 H^+ ， $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2 \uparrow$

答案：(1) $2ClCH_2COO^- - 2e^- \longrightarrow CH_2Cl - CH_2Cl + 2CO_2 \uparrow$ $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow$



难点 25 较难氧化还原方程式的配平

氧化还原方程式的配平，技巧若不掌握，就会觉得很难；掌握了其配平技巧，就会觉得较易。

● 难点磁场

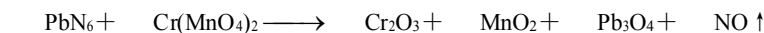
请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

将红磷放在稀硝酸中加热，发生如下反应，所列方程式中还缺少一种反应物(或生成物，只添其一)，请完成下列化学方程式：



● 案例探究

[例题]配平下列化学方程式：



命题意图：考查学生对氧化还原方程式的配平能力。属化学教学中要求掌握的内容。

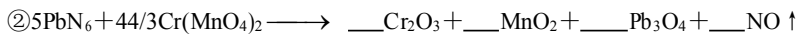
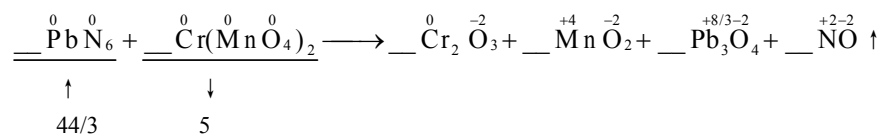
知识依托：氧化还原方程式的配平。

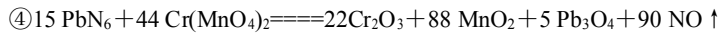
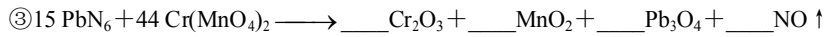
错解分析：不能正确辨认 PbN_6 和 $\text{Cr}(\text{MnO}_4)_2$ 中各元素的化合价，可造成本题错解、难解，甚至不会解。

解题思路：本题有以下两种解法：

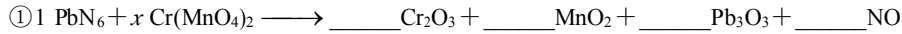
方法 1(0 价配平法)：对分子中含有难以确定元素化合价的物质，可选其为配平标准，并设该分子中各元素的化合价都为 0(或在满足化合物内各元素化合价代数和为 0 的前提下设为其他数值)，对配平结果无影响：

①题给反应中 PbN_6 和 $\text{Cr}(\text{MnO}_4)_2$ 中 Pb、N、Cr、Mn 四元素的化合价难以确定，可选 PbN_6 和 $\text{Cr}(\text{MnO}_4)_2$ 为配平标准：



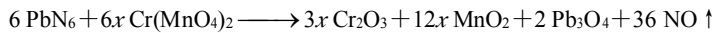
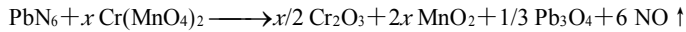


方法 2(万能配平法): 先设出化学方程式中某些物质的化学计量数, 一般是方程式一边的化学计量数, 即反应物(或生成物)的化学计量数, 通常用 1, x , y , z 等数字和字母表示, 然后根据原子个数守恒可求出 x , y , z 等未知数, 这种方法几乎对所有化学方程式都是适合的, 所以叫做万能配平法。



↑

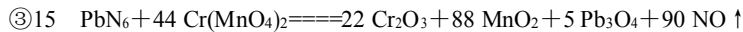
②先根据 Cr、Mn、Pb、N 原子个数守恒, 得出生成物的暂定计量数:



再根据 O 原子守恒得到下列等式, 并求出 x :

$$48x = 9x + 24x + 8 + 36$$

$$x = 44/15$$



答案: 15 44 22 88 5 90

●锦囊妙计

较难氧化还原方程式的配平, 经常用到以下方法:

1.0 价配平法

当化学方程式中某些元素的化合价较难确定时, 通常采用 0 价配平法, 所选配平标准可以是反应物, 也可以是生成物。

2. 万能配平法

万能配平法所配平的化学方程式只是原子个数守恒, 化合价的升降总值不一定相等, 因而不一定正确, 虽然中学阶段很少遇到这样的化学方程式, 但在最后进行化合价升降总值是否相等的验证, 还是必要的。

3. 合并配平法

关键是找出发生氧化还原反应的两种物质间的某种数量关系, 常用方法有:

(1) 通过某种物质的分子中原子间的数量关系, 确定其他两种(或多种)物质的数量关系。

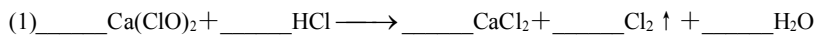
(2) 通过电荷守恒等方法确定其他两种(或多种)物质的数量关系。

4. 拆分配平法

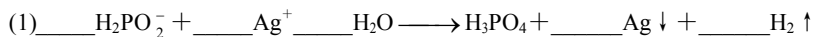
适合氧化剂和还原剂是同一种物质, 且氧化产物和还原产物也是同一种物质的化学方程式的配平, 其配平技巧是将氧化还原剂(或氧化还原产物)根据需要进行合理拆分。

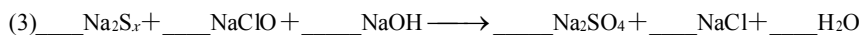
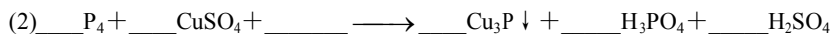
●歼灭难点训练

1.(★★★)配平下列化学方程式

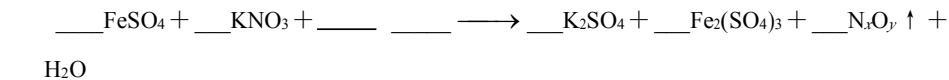


2.(★★★★)配平下列氧化还原方程式





3.(★★★★)在热的稀硫酸中溶解了 11.4 g 硫酸铁，当加入 50 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钾溶液时，其中的亚铁离子完全转化为铁离子，并有氮氧化物逸出：



(1)配平该化学方程式(将含 x 、 y 的计量数和所缺物质填在横线上)

(2)反应中起氧化作用的物质是_____ (写化学式)

(3)推算出 x 、 y 的数值： x =_____， y =_____。

4.(★★★★★)三聚氰酸 $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3]$ 可用于消除汽车尾气中的氮氧化物(如 NO_2)。当加热至一定温度时，它发生如下分解：



产物 HNCO(异氰酸，其结构 $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)能与 NO_2 反应生成 N_2 、 CO_2 和 H_2O 。

(1)写出 HNCO 与 NO_2 反应的化学方程式：_____。

(2)写出氧化产物与还原产物的质量之比_____。

(3)要消除 1.0 kg NO_2 需三聚氰酸 $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3]$ 多少千克？

附：参考答案

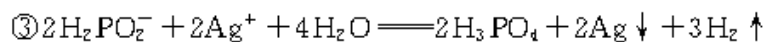
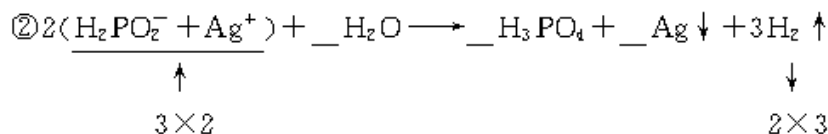
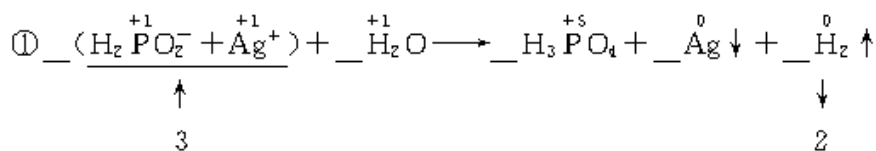
难点磁场

1.3 5 2 H_2O 3 5

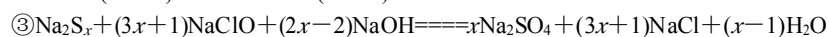
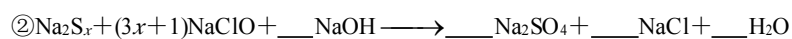
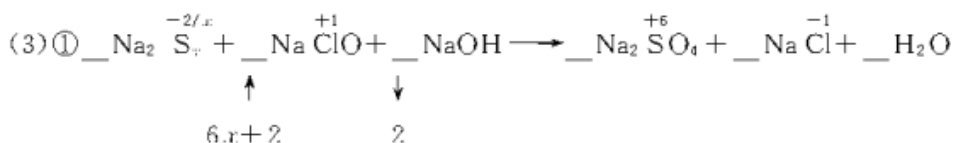
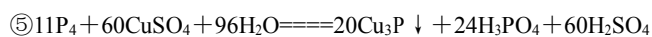
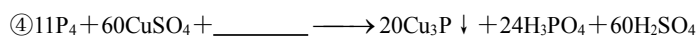
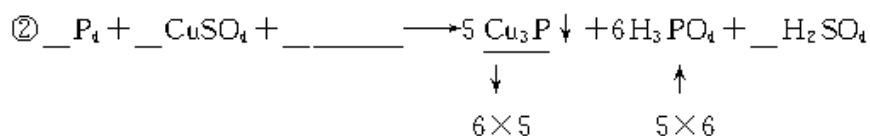
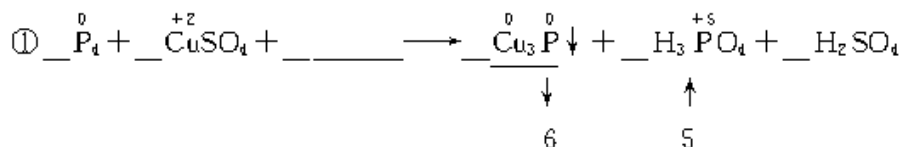
歼灭难点训练

1. (1)1 4 1 2 2 (2)1 1 1 1 2

2. (1)合并配平法：由于生成物中无离子，根据电荷守恒的原则可知，反应物 H_2PO_2^- 和 Ag^+ 的化学计量数应相等，所以，可将 H_2PO_2^- 和 Ag^+ 合并为一个整体“ $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{Ag}^+$ ”，再进行配平。



(2) 0 价配平法



(4) 将 PH_4ClO_4 拆分为 PH_4^+ 和 ClO_4^- , 然后进行配平。

答案: (1) 2 2 4 2 2 3

(2) 11 60 96H₂O 20 24 60

(3) 1 3x+1 2x-2 x 3x+1 x-1

(4) 5 1 2 10

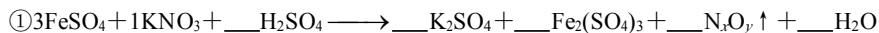
3.提示:

(1) 由于反应在硫酸溶液中进行, 因此可知所缺物质为 H_2SO_4 或 H_2O ; 由题给反应知 H_2O

为生成物，故所缺物质为 H_2SO_4 。

$$n(\text{FeSO}_4)=0.0750 \text{ mol}, n(\text{KNO}_3)=0.025 \text{ mol}$$

$$\text{则 } n(\text{FeSO}_4) : n(\text{KNO}_3)=3 : 1, \gamma(\text{FeSO}_4) : \gamma(\text{KNO}_3)=3 : 1$$



(3)方法 1: 由方程式②, 根据氧原子守恒得: $24+6+16=4+36+2y/x+4$

解得: $y=x$, 则: N_xO_y 为 NO , 即: $x=1, y=1$

方法 2: 设生成物 N_xO_y 中 N 元素的化合价为 a , 由上面方程式②得:

$$6 \times 1 = 2 \times (5 - a) \quad a=2$$

则: N_xO_y 为 NO , 即: $x=1, y=1$

方法 3: 设生成物 N_xO_y 中 N 元素的化合价为 a , 由题意得:

$$11.4 \text{ g} \div 152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 = 0.050 \text{ L} \times 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (5 - a) \text{ (化合价升降总值相等)}$$

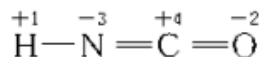
余略。

$$\text{答案: (1) } 6 \quad 2 \quad 4\text{H}_2\text{SO}_4 \quad 1 \quad 3 \quad 2/x \quad 4$$

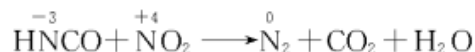
(2) HNO_3 (答 NO_3^- 或 KNO_3 亦可)

(3) 1 1

4.提示: (1)根据异氰酸的结构式, 先标出异氰酸中各元素的价态:



再分析生成物质: 异氰酸(HNCO)中 N 元素-3 价, NO_2 中 N 元素+4 价, 二者将发生歧化反应生成 N_2 , HNCO 和 NO_2 中 C、H、O 三元素反应前都呈稳定价态, 故不参加氧化还原反应, 反应后仍呈稳定价态, 他们可组成的稳定化合物只能是 CO_2 和 H_2O :



配平可得答案。

$$\text{答案: (1) } 8\text{HNCO} + 6\text{NO}_2 \rightleftharpoons 7\text{N}_2 + 8\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \quad (2) 4 : 3 \quad (3) 1.2 \text{ kg}$$

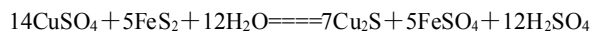
难点 26 一类氧化还原反应的妙解

复杂氧化还原反应, 氧化(或还原)数值的计算较难, 但学会了本篇介绍的方法, 它又显得很容易。

● 难点磁场

请试做下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

对于反应:



下列各项判断正确的是()

A. 反应中的氧化剂只有 CuSO_4

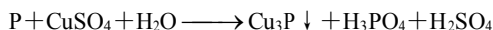
B. 7 mol CuSO_4 能氧化 5 mol -1 价的硫

C. 被氧化的硫和被还原的硫物质的量之比是 3 : 7

D. FeS₂ 既是氧化剂，又是还原剂

● 案例探究

[例题] 白磷放入热的 CuSO₄(aq) 中发生如下反应



试计算 160 g CuSO₄ 所氧化磷的质量。

命题意图：在多氧化剂的氧化还原反应中，还原剂不是由一种氧化剂氧化的。本题已知一种氧化剂的质量，考查学生由这种氧化剂质量计算它能氧化的还原剂质量的能力。

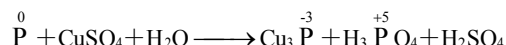
知识依托：氧化还原反应。

错解分析：认为所有还原剂都是由 CuSO₄ 氧化的，忽略白磷的歧化作用，从而得出错误答案。

不进行有效计算也是一种常见错误。

解题思路：题给反应方程式未配平是显而易见的。

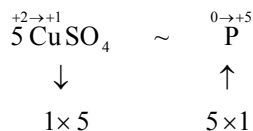
标出反应中 P 元素的化合价



可知，P 发生了自身氧化还原反应。此条件隐蔽性较强。

注意：本题只求 CuSO₄ 氧化磷的质量，不求磷自身氧化的质量，也不求反应中被氧化的磷的总质量。欲求 CuSO₄ 氧化磷的质量，无须写出配平的化学方程式，只须找出 CuSO₄ 和被其氧化的磷的关系即可，其依据自然是二者氧化还原时得失电子总数相等。具体方法如下：

① 写出如下关系式，并根据题给反应标出 Cu 元素化合价的降低及 P 元素化合价的升高：



② 根据氧化还原方程式的配平原则，得出 CuSO₄ 和 P 的化学计量数 5 和 1；

③ 计算出 160 g CuSO₄ 所氧化的磷的质量



$m(P) = 6.20 \text{ g}$ 。

答案：6.20 g

● 锦囊妙计

氧化还原反应中，求一种物质氧化(或还原)的另一种物质的质量，有一种快捷方式：只须找出已知量和欲求量的关系即可，这种关系寻找的依据是化合价的升降总值相等。一般无须写出配平的化学方程式。

● 歼灭难点训练

1.(★★★)高锰酸钾和氢溴酸溶液可以发生下列反应：



其中还原剂是_____。若消耗 0.1 mol 氧化剂，则被氧化的还原剂的物质的量是_____mol。

2.(★★★★)根据例题反应，试求 31.0 g 磷做氧化剂时，所能氧化的磷的质量。

3.(★★★★)用热的稀 HNO₃ 与适量的 Fe 粉反应，反应后溶液中加入 KSCN(aq) 不显红

色，收集到标准状况下的 N_2O 气体 4.48 L，试求被氧化 Fe 粉的质量。

4.(★★★★★)三氟化溴溶于水可发生如下反应：



(1)其中发生自身氧化还原反应的物质是_____；

(2)当有 5.0 mol 水参加反应时，由水还原的 BrF_3 的物质的量为_____，由 BrF_3 还原的 BrF_3 的物质的量为_____；

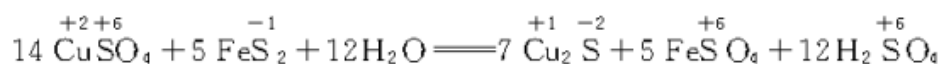
(3)当有 5.0 mol 水作还原剂参加化学反应时，由水还原的 BrF_3 的物质的量为_____，由 BrF_3 还原的 BrF_3 的物质的量为_____；

(4)当有 5.0 mol 水未参加氧化还原反应时，由水还原的 BrF_3 的物质的量为_____，由 BrF_3 还原的 BrF_3 的物质的量为_____。

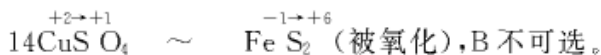
附：参考答案

难点磁场

1.提示：标出发生变化的元素化合价



由于反应前后 SO_4^{2-} 的化学计量数分别为 14 和 17(5+12)，因此反应物中的 SO_4^{2-} 并没有发生氧化还原反应，产物中多出的 SO_4^{2-} 是 FeS_2 中 -1 价的 S 被氧化的产物，可见 FeS_2 发生了自身氧化还原反应，因此氧化剂不只是 $CuSO_4$ ，还有 Fe_2 。可见，D 可选，A 不可选。从化合价的升降来看， $7 \times 2 \text{ mol } CuSO_4$ 能氧化 1 mol 的 FeS_2 ，因为：



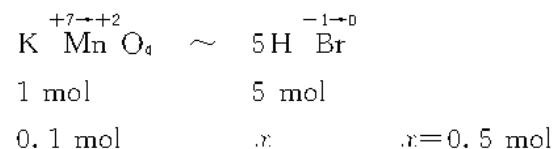
反应新产生的 SO_4^{2-} 与产物 Cu_2S 的物质的量关系，即是被氧化的硫和被还原的硫的物质的量的关系，由反应方程式知，其比为 $(5+12-14) : 7 = 3 : 7$ ，C 可选。

答案：CD

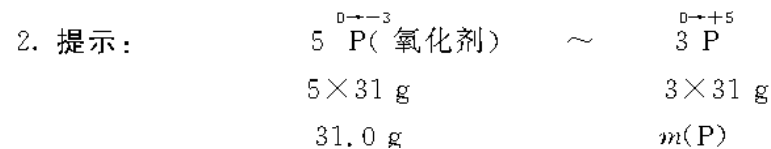
歼灭难点训练

1.解析：从化合价的升降变化($Mn: +7 \rightarrow +2$, $Br: -1 \rightarrow 0$)，可迅速作出判断： HRr 是还原剂。

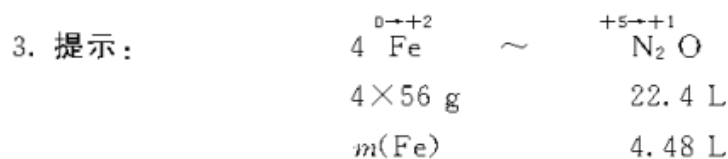
设消耗 0.1 mol 氧化剂被氧化的 HBr 的物质的量为 x ，则：



答案： HBr 0.5



答案: 18.6 g



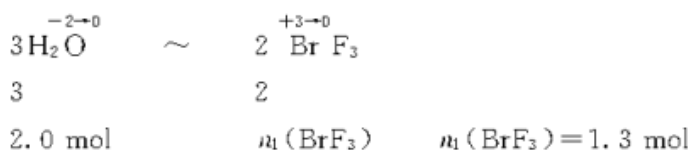
答案: 44.8 g

4.提示: (1)标出化合价可得答案。

(2)配平后的化学方程式为:

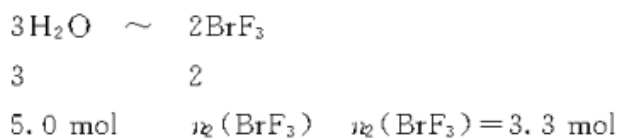


当有 5.0 mol 水参加反应时, 只有 2.0 mol 水作还原剂, 发生氧化还原反应的水与 BrF_3 的关系为:



由反应方程式可知, 5.0 mol 水参加反应, 共有 2.0 mol BrF_3 被还原, 则题设条件下被 BrF_3 还原的 BrF_3 的物质的量为: $2.0 \text{ mol} - 1.3 \text{ mol} = 0.7 \text{ mol}$ 。

(3)由上分析:



被 BrF_3 还原的 BrF_3 的物质的量等于被还原的 BrF_3 的总物质的量减去 3.3 mol, 即: $5.0 \text{ mol} - 3.3 \text{ mol} = 1.7 \text{ mol}$ 。

[将(2)的结果放大 2.5 倍, 得答案 3.3 mol 和 1.8 mol 亦可]

(4)参加氧化还原反应的水与未参加氧化还原反应水的物质的量之比为 2:3。据此和(1)可得答案。

答案: (1) BrF_3 (2)1.3 mol 0.67 mol (3)3.3 mol 1.7 mol(或 1.8 mol)

(4)2.2 mol 1.1 mol

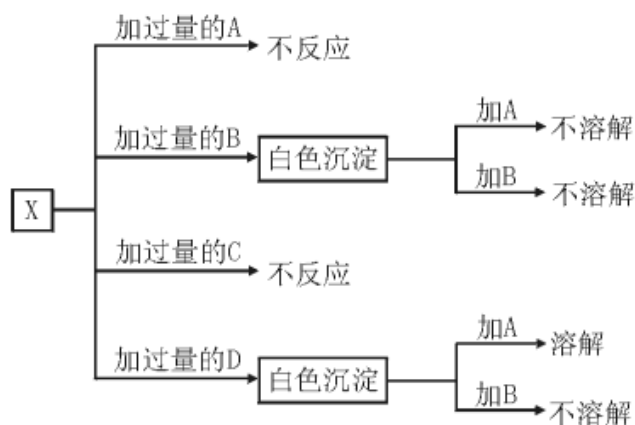
难点 27 一类无机推断题

有类无机推断题, 以化学实验为基础, 突破口较隐蔽, 学科内交叉性较强, 因而较难。

●难点磁场

请试做下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

A、B、C、D 分别是 NaCl 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaAlO_2 和 HCl 四种溶液中的一种, 现利用一种盐溶液 X, 用下图所示的方法, 即可将它们一一确定(X 仅由短周期元素组成)。

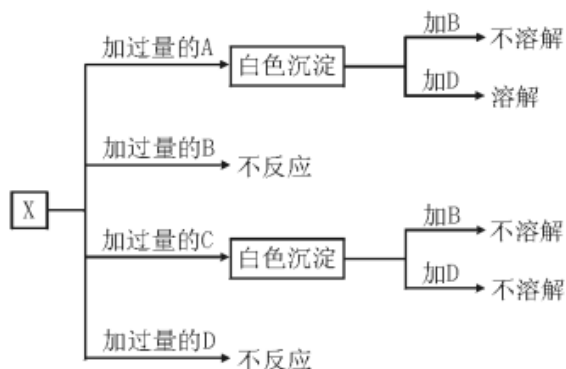


试确定 A、B、C、D、X 各代表什么溶液。

A: _____ B: _____ C: _____ D: _____ X: _____

●案例探究

[例题]A、B、C 和 D 分别是 NaNO_3 、 NaOH 、 HNO_3 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 四种溶液中的一种，现利用另一种溶液 X，用如下图所示的方法，即可将它们一一确定。



试确定 A、B、C、D、X 各代表何种溶液。

A: _____ B: _____ C: _____ D: _____ X: _____

命题意图：考查学生根据实验现象推断物质名称的能力。

知识依托：酸、碱、盐之间的相互转化。

错解分析：单由框图或题给物质都不能顺利得出答案，答案的得出是以上两方面协调作用的结果。

解题思路：由框图知， NaNO_3 、 NaOH 、 HNO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 分别与 X 溶液混合，出现两种沉淀。这只能是由 NaOH 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 分别与 X 混合生成的。因 NaNO_3 和 HNO_3 与任何物质反应也不会有沉淀生成。则 B 和 D 为 HNO_3 和 NaNO_3 ，A 和 C 为 NaOH 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (突破口)。NaOH 和 X 反应生成的沉淀——碱，必被 HNO_3 溶解，而不能被 NaNO_3 溶解，所以 A 为 NaOH ；D 为 HNO_3 ，B 为 NaNO_3 ，那么 C 为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。由 C 即 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 与 X 作用生成的沉淀不溶于 HNO_3 知 X 中含 SO_4^{2-} ，结合 X 与过量 A 即 NaOH 作用生成白色沉淀(碱)，

可推出 X 为 MgSO_4 。

答案: A: NaOH B: NaNO_3 C: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ D: HNO_3 X: MgSO_4

●锦囊妙计

无机推断题解决的关键是寻找突破口,这类无机推断题突破口的寻找应注意以下几个方面:

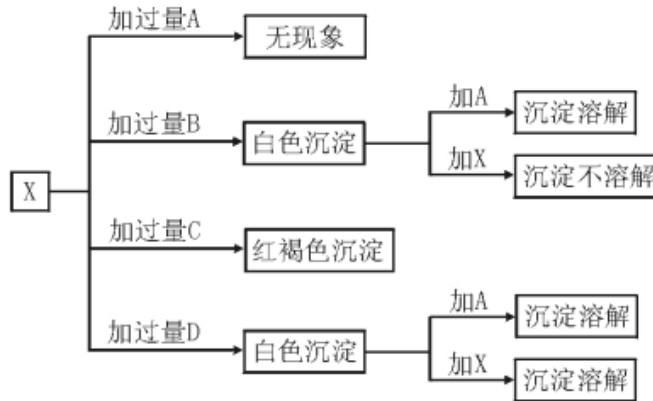
1.题给物质易生成沉淀、易放出气体的有哪些。

2.框图中线路有没有与众不同的地方。

3.将题给物质与框图线路结合起来分析。

●歼灭难点训练

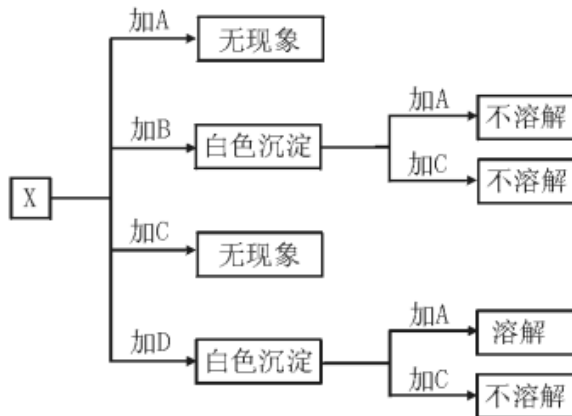
1.(★★★)A、B、C、D 分别是 HCl 、 FeCl_3 、 MgCl_2 、 AlCl_3 溶液中的一种,某实验小组用另一种溶液 X 与它们进行了如下图所示的实验:



试推断 A、B、C、D、X 代表的物质(写化学式)。

A: _____ B: _____ C: _____ D: _____ X: _____

2.(★★★★)A、B、C、D 分别是稀盐酸、稀硫酸、碳酸钠和硝酸钠四种无色溶液中的一种。现用另一种无色溶液 X 与它们进行了如下图所示的实验:

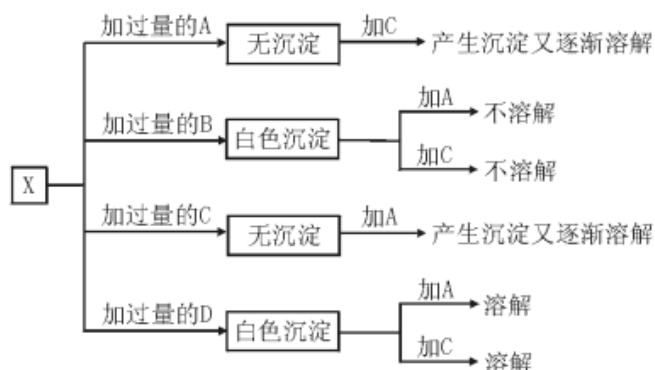


(1)试写出 A、B、C、D 代表物质的化学式。

A: _____ B: _____ C: _____ D: _____。

(2) X 可能是_____、_____或_____；若 X 是盐，应如何确定其成分？

3.(★★★★)A、B、C、D 分别是氢氧化钾、硝酸钡、氨水和盐酸四种无色溶液的一种，现用另一种溶液 X 与它们进行了如下图所示的实验：

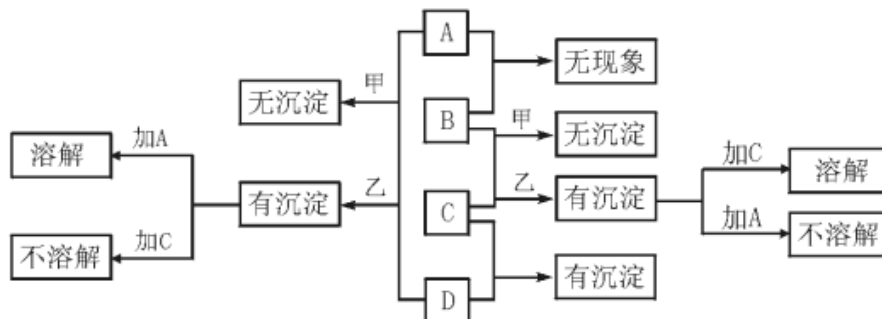


(1) 通过上述实验可判断出的物质及其对应的编号(填 A、B、C、D、X)为：

编号					
物质					

(2) 若有不能判断的物质，检验它们的简单方法是(若都能判断，此问不答)：_____。

4.(★★★★★)A、B、C、D 分别代表硝酸银、偏铝酸钠、稀盐酸、浓氨水四种无色溶液中的一种。甲、乙两同学分别用两两混合的方法进行了如下图所示的实验，现象有的相同，有的不同，不同部分已标出。



试写出 A、B、C、D 所代表物质的化学式：

A: _____ B: _____ C: _____ D: _____

附：参考答案

难点磁场

解析: X(aq)中加过量 D 得到的白色沉淀 A 溶解(此线索与众不同,可作为突破口),说明 A 是盐酸, D 为 NaAlO_2 , X 溶液显酸性,是强酸式盐(如 NaHSO_4)或强酸弱碱盐[如 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]。X 能与过量 B 生成白色沉淀,且该沉淀不溶于 A(盐酸),则 B 为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, C 为 NaCl 。

答案: 盐酸 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ NaCl NaAlO_2 NaHSO_4 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

歼灭难点训练

1. HCl MgCl_2 FeCl_3 AlCl_3 NaOH (其他强碱亦可)

2.提示:能与题给四种物质中的两种物质生成沉淀,X 应当提供了 Ba^{2+} ,可能是 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 BaCl_2 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种;在得到的沉淀 BaSO_4 和 BaCO_3 中,稀盐酸可以溶解 BaCO_3 。

答案: (1) HCl H_2SO_4 NaNO_3 Na_2CO_3

(2) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ BaCl_2 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

加 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 有白色沉淀生成,则证明是 $\text{BaCl}_2(\text{aq})$,无现象发生,则证明是 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 。

3.解析:突破方法有多种。X 中分别加过量 A、B、C、D 产生两种白色沉淀,分析 A、B、C、D 成分,可生成沉淀的离子只有 Ba^{2+} 和 OH^- ,其中一种沉淀不溶于 A、C,另一种沉淀可溶于 A、C,这样, X 可为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, A、C 可为 NaOH 和盐酸,两种白色沉淀分别是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 BaSO_4 ;结合框图知 B 可为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, D 可为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, A、C 无法确定。

答案: (1) B: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ D: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ X: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (A、C 无法判断)

(2) 用酸碱指示剂或焰色反应

4.提示:题给四种物质中,浓氨水与 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 混合,可能生成沉淀 AgOH (会有部分分解为 Ag_2O),也可能生成无色 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$; $\text{NaAlO}_2(\text{aq})$ 与 $\text{HCl}(\text{aq})$ 混合,可能生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,也可能生成无色 $\text{AlCl}_3(\text{aq})$ 。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀溶于 $\text{HCl}(\text{aq})$,但不溶于氨水; AgOH (含 Ag_2O) 沉淀溶于氨水,但在 $\text{HCl}(\text{aq})$ 中沉淀并不消失。这样,可知 B、D 为 $\text{NaAlO}_2(\text{aq})$ 和 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$, B 遇 A(氨水或稀盐酸)无现象,则 B 为 NaAlO_2 , A 为氨水, C 为稀盐酸, D 为 AgNO_3 。

答案: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ NaAlO_2 HCl AgNO_3

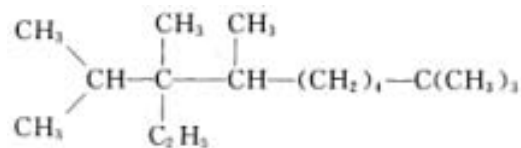
难点 28 最低系列原则

所谓最低系列原则是:给主链编号从哪一端开始,要以支链位号最小为原则,如果有多个支链时,可从不同端点编号,然后将位号逐位对比,最早出现差别的那位数中,取位号小的那种编号法编号。

● 难点磁场

根据最低系列原则,写出下列有机物的名称,然后自我界定学习本篇是否需要。

某有机物的结构简式为:



对其下列命名正确的是()

A. 2, 2, 7, 8, 9—五甲基—8—乙基癸烷

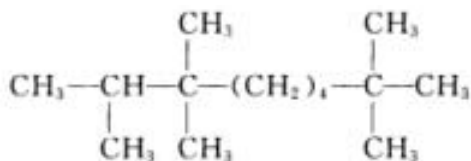
B. 2, 2, 7, 8—四甲基—8—异丙基癸烷

C. 3, 4, 9, 9—四甲基—3—异丙基癸烷

D.2, 3, 4, 9, 9—五甲基—3—乙基癸烷

●案例探究

[例题]下列有机物的命名, 正确的是



A.2, 3, 3, 8, 8—五甲基壬烷

B.2, 2, 7, 7, 8—五甲基壬烷

C.2, 3, 3, 5, 5—五甲基戊烷

D.2, 2, 4, 4, 5—五甲基戊烷

命题意图: 考查学生判定有机物名称正确与否的能力。

知识依托: 有机命名的最低系列原则。

错解分析: 依据早已摒弃的有机命名要遵循的“支链序号之和最小”的原则, 而误选 A。不注意 4 个“CH₂”基团的存在, 而误选 C 或 D。

解题思路: 首先确定主链, 主链上有 9 个而非 5 个碳原子, C、D 不可选。然后编号, 若从左向右编, 则支链编号为: 2, 3, 3, 8, 8; 若从右向左编, 则支链编号为: 2, 2, 7, 7, 8。将以上两种编号逐位对比, 第一位相同, 第二位不同。根据最低系列原则可知, 后者是正确的, 即所列有机物的名称是: 2, 2, 7, 7, 8—五甲基壬烷。

答案: B

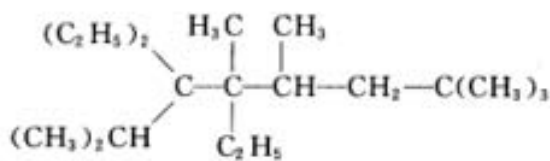
●锦囊妙计

对于有机物的命名, 现在我国执行的是 1980 年公布的新《原则》, 为与国际命名相接轨, 抛弃了源于前苏联的 1960 年公布的旧《原则》中的“序号之和最小原则”, 代之以“最低系列原则”。

两种方法比较, 序号之和最小原则通过计算才能确定编号的起点和方向, 最低系列原则只需进行观察就能确定编号的起点和方向, 显然后者更直接、更简捷。

●歼灭难点训练

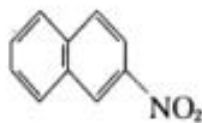
1.(★★★)下列有机物的正确命名是_____。



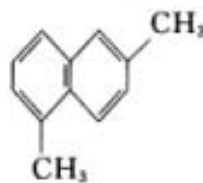
2.(★★★★)萘环上碳原子的编号如(I)式, 根据系统命名法, (II)式可称为 2—硝基萘, 则化合物(III)的名称为_____。



(I)



(II)



(III)

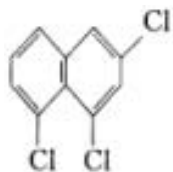
A.2, 6—二甲基萘

B.1, 4—二甲基萘

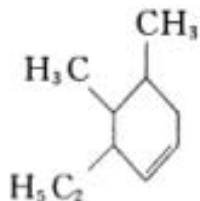
C.4, 7—二甲基萘

D.1, 6—二甲基萘

3.(★★★★)根据萘环上的编号原则, 写出下列有机物的名称_____。



4.(★★★★★)某有机物的结构简式如下:



试写出其名称_____。

附: 参考答案

难点磁场

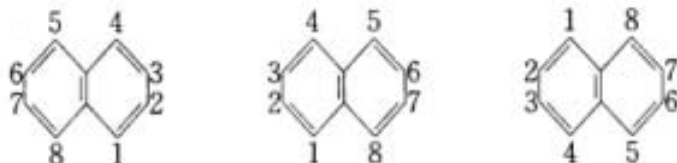
提示: 根据有机物命名的最低系列原则, 可排除 C、D; 根据有机物命名时支链宜多不宜少的原则, 可知答案。

答案: A

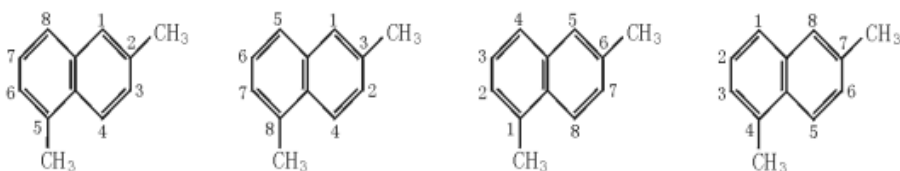
歼灭难点训练

1.2, 4, 5, 7—四甲基—3, 3, 4—三乙基辛烷

2.解析: 由题意, 将(I)式上下左右翻转, 可知萘环上的下列编号方式与(I)式是一致的:



所以(II)式可称为 2—硝基萘, 于是(III)的编号有以下四种方式:



根据最低系列原则, 第三种编号正确, 则(III)名称为 1, 6—二甲基萘。

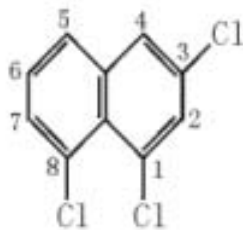
根据序号之和最小原则, 似乎 1, 6—二甲基萘和 2, 5—二甲基萘都是正确答案, 这显然是不可能的, 因为按系统命名法, 一种有机物只有一种名称。本题备选项的设置, 避开了“2, 5—二甲基萘”这一名称, 是有意降低试题难度。

除选拔功能外，本题最大的作用是向中学化学界通报了“序号之和最小原则”已被弃用的信息，以引起中学化学教学的注意。

答案：D

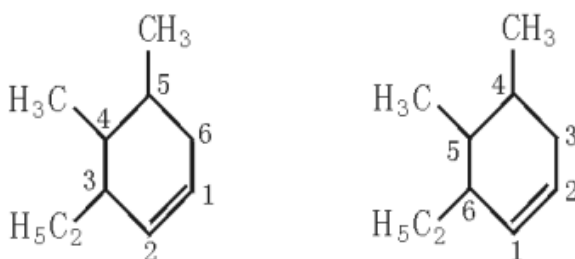
3.提示：编号顺序为：

答案：



答案：1, 3, 8—三氯萘。

4.解析：依据烯烃的命名原则，该有机物有如下两种编号方式：



根据最低系列原则，可知前者正确，后者错误。于是其名有以下两种：

①3—乙基—4, 5—二甲基—1—环己烯

②4, 5—二甲基—3—乙基—1—环己烯

根据书写名称时甲基在前，乙基在后的原则，则可知①错误，②正确。

答案：4, 5—二甲基—3—乙基—1—环己烯

难点 29 商余法

“商余”是除法运算的结果，商余法是利用除法运算的结果由式量求有机物化学式的方法。

●难点磁场

请用商余法试做下题，然后自我界定学习本篇是否需要。

某饱和烃相对分子质量为 114，且其一氯代物没有同分异构体，则该烃的结构简式是_____，名称是_____。

●案例探究

[例题]若 A 是相对分子质量为 128 的烃，则其分子式只可能是_____或_____；若 A 是易升华的片状晶体，则其结构简式是_____；若 A 为饱和脂肪醛，则 A 的分子式为_____。

命题意图：由分子式求相对分子质量是简便易行的。本题反其道而行之，考查学生的逆向思维能力，试题开放，答案不具惟一性。

知识依托：同分异构体的写法，萘的物理性质。

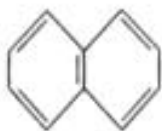
错解分析：本文只给出1个数字，若不会用商余法，胡凑乱写，一不小心，就会得出错误答案。

解题思路：先求A分子中有多少个“CH₂”基团和此外的H原子数目。

$$128 \div 14 = 9 \cdots 2 [M_r(\text{CH}_2) = 14]$$

可见，A分子中有9个“CH₂”基团和除此以外的2个H原子，则A分子式可为C₉H₂₀；由于12个H原子质量与1个C原子质量相当，所以A分子式又可为C₁₀H₈。其中萘(C₁₀H₈)是片状晶体易升华；用1个O原子代替1个“CH₄”基团可得一种辛醛：C₉H₂₀O—CH₃ + O====C₈H₁₆O。

答案：C₉H₂₀ C₁₀H₈



C₈H₁₆O

●锦囊妙计

由式量求化学式可用商余法，步骤如下：

1.由除法得商和余数，得出式量对称烃的化学式，注意H原子数不能超饱和。

2.进行等量代换确定出同式量其他烃或烃的衍生物的化学式：

(1)1个C原子可代替12个H原子；

(2)1个O原子可代替16个H原子或1个“CH₄”基团；

(3)1个N原子可代替14个H原子或1个“CH₂”基团，注意H原子数要保持偶数。

●歼灭难点训练

1.(★★★)某有机物A，式量为156。若A为烃，且其一溴代物只有两种，则A的分子式为_____，结构简式为_____。

2.(★★★★)某有机物的式量为180，则：

(1)该有机物_____ (填“可能”或“不可能”)是饱和烃。

(2)若该有机物含氧，且烃基饱和，则可能_____或_____ (写名称)。

3.(★★★★)已知某有机物A的式量为92。

(1)若A不能使溴水褪色，但能使酸性高锰酸钾溶液褪色，则A分子式为_____，结构简式为_____。

(2)若A为油脂水解产物，且知A与浓硫酸和浓硝酸的混合物反应可制得烈性炸药，则A的分子式是_____，结构简式是_____。

4.(★★★★★)有机物A的式量为128，燃烧只生成CO₂和H₂O。

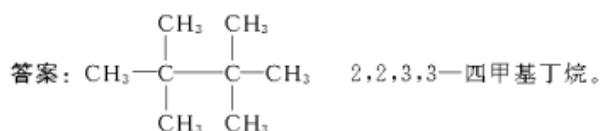
(1)写出A的可能的三种化学式_____、_____、_____。

(2)若A能与纯碱溶液反应，且分子结构中含有一个六元碳环，环上的一个氢原子被氨基取代所得产物为B，B的同分异构体甚多，其中含有一个六元环和一个硝基的同分异构体有_____种。

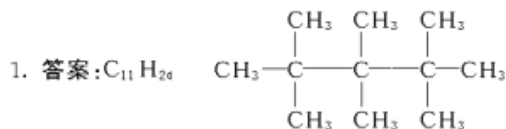
附：参考答案

难点磁场

解析：由于 $114 \div 14 = 8 \cdots 2$ ，可见，该烃分子式可为C₈H₁₈或C₉H₆，但后者不饱和，故舍去。C₈H₁₈的同分异构体，一氯代物没有同分异构体，表明其结构对称完整，试写可得答案。



歼灭难点训练



2. 解析: $180 \div 14 = 12 \cdots 12$

(1) 若为烃, 则分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{36}$, 超饱和, 显然不可能。进行替换, 得 $\text{C}_{13}\text{H}_{24}$, 是不饱和烃。


(2) 若含氧, 根据 $A_r(\text{O}) = M_r(\text{CH}_4)$, 则可为 $\text{C}_{11}\text{H}_{32}\text{O}$ (超饱和)、 $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (超饱和)、 $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{O}_3$ (超饱和)、 $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ (超饱和)、 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_5$ (饱和)、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (为葡萄糖或果糖)。

答案: (1) 不可能 (2) 葡萄糖 果糖

3. 解析: $92 \div 12 = 7 \cdots 8 [A_r(\text{C}) = 12]$

可见 A 分子式可为 C_7H_8 , 若 C_7H_8 分子中不含苯环, 如

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$, 则 A 既能使酸性高锰酸钾溶液褪色, 又

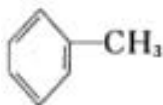
能使溴水褪色; 若 C_7H_8 分子中含有苯环, 则为 , 苯的同系物只能使酸性

高锰酸钾溶液褪色而不能使溴水褪色。

油脂水解产物为高级脂肪酸和甘油, A 式量决定了 A 只能是甘油, 即 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 经验证其式量为 92 亦符合题意。

答案: (1) C_7H_8

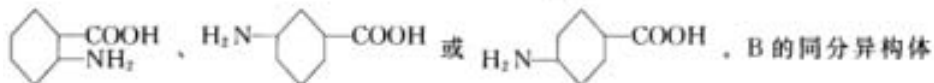
(2) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

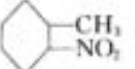
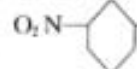


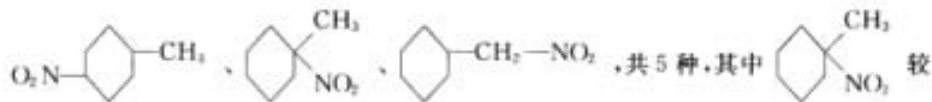
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$

4. 解析: 通过“例题”之解析可知, A 可为 C_9H_{20} 或 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$; 而一个“ CH_4 ”的质量与一个 O 原子质量相当, 则有机物 A 也可为 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (醛或酮) 或 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (羧酸或酯)。

A 能与纯碱溶液反应, 则必含羧基, A 为 , 即 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, B 为



中含有一个六元碳环和一个硝基的有: , ,



易被遗漏, 大大增加了本问之难度。

答案：(1) C_9H_{20} 、 $C_{10}H_8$ 、 $C_8H_{16}O$ 、 $C_7H_{12}O_2$ 中任选三种。 (2)5

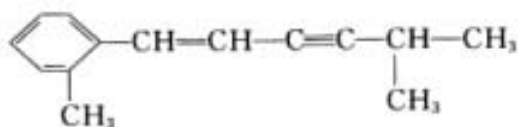
难点 30 有机分子空间构型

分子内原子共线、共面的判定，仅为一维、二维想象，但存在线面、面面的交叉，所以有一定的难度。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

某有机分子结构如下：



该分子中最多有 _____ 个 C 原子共处同一平面。

● 案例探究

[例题]描述 $CH_3-CH=CH-C\equiv C-CF_3$ 分子结构的下列叙述中，正确的是

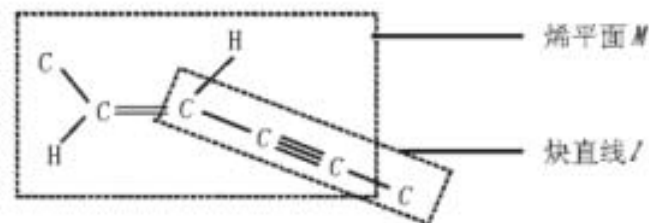
- A. 6 个碳原子有可能都在一条直线上
- B. 6 个碳原子不可能都在一条直线上
- C. 6 个碳原子有可能都在同一平面上
- D. 6 个碳原子不可能都在同一平面上

命题意图：考查学生的空间想象能力。

知识依托：乙烯、乙炔的空间构型。

错解分析：不知道乙炔直线位于乙烯平面上，误选 D。

解题思路：由乙炔分子中所有原子共平面，乙炔分子中所有原子共直线，可将该分子简化并形象成如下图所示。不难发现直线 1 上 2 个 C 原子在平面 M 上，则 1 属于 M。



答案：BC

● 锦囊妙计

1. 几个特殊分子的空间构型

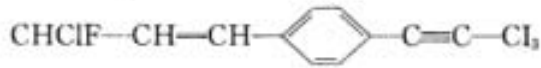
① CH_4 分子为正四面体结构，其分子最多有 3 个原子共处同一平面。② 乙烯分子中所有原子共平面。③ 乙炔分子中所有原子共直线。④ 苯分子中所有原子共平面。⑤ $H-CHO$ 分子中所有原子共平面。

2. 单键的转动思想

有机物分子中的单键，包括碳碳单键、碳氢单键、碳氧单键等可转动。

● 歼灭难点训练

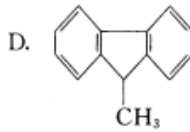
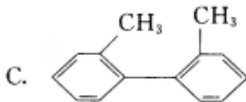
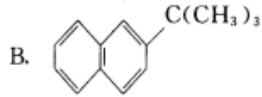
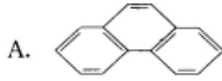
1.(★★★)某有机物分子结构如下：



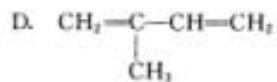
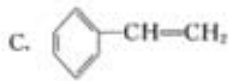
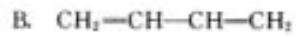
关于该分子结构的说法正确的是

- A. 除苯环外的其余碳原子有可能都在一条直线上
- B. 除苯环外的其余碳原子不可能都在一条直线上
- C. 12 个碳原子不可能都在同一平面上
- D. 12 个碳原子一定都在同一平面上

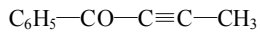
2.(★★★★)下列分子中的 14 个碳原子不可能处在同一平面上的是()



3.(★★★★)下列有机分子中, 所有的原子不可能处于同一平面的是()



4.(★★★★★)某分子具有如下结构:



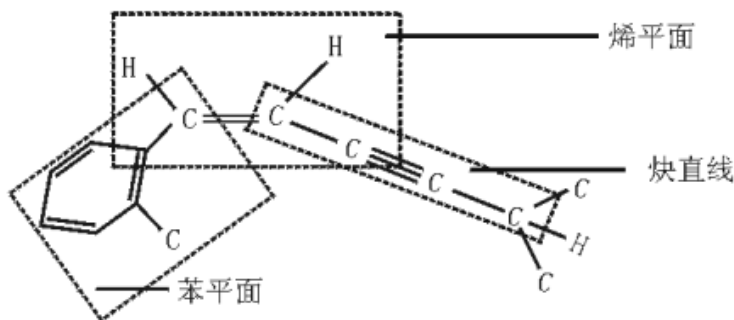
试回答下列问题:

- (1)在同一直线上的原子最多有_____个;
- (2)一定在同一平面上的原子最多有_____个;
- (3)可能同一平面上的原子最多有_____个。

附: 参考答案

难点磁场

提示: 由于单键可以转动, 所以: ①乙烯平面与苯平面可以共面, ②乙炔直线在乙烯平面上, 且末端的 2 个 C 原子可以有 1 个与乙烯平面共面。



答案: 13

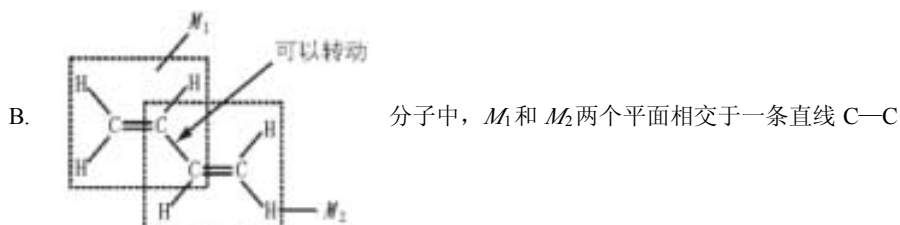
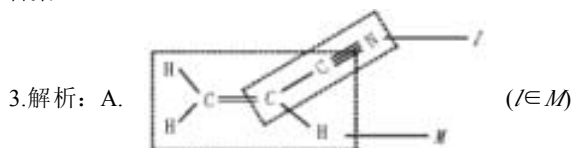
歼灭难点训练

1.提示: 通过转动, 可使苯平面与烯平面重合在同一平面, 也可两平面仅交于一条直线, 炔直线在苯平面上。

答案: B

2.解析: 只有 B 项中叔丁基 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 的中心碳位于一个四面体的中心, 它连接的 4 个碳原子不可能在同一个平面上。此外, D 项中, 同时连在两个苯环上的那个碳原子, 如果它跟苯环共平面, 则它连接的 CH_3 和 H , 必然一个在环前, 一个在环后。因此甲基碳原子不可能再在苯环平面上。注意, C 项中的两个甲基是可以同时处在两个苯环所共有的平面上的。有人提出, 怀疑 2 个甲基过于拥挤, 必须翘起一个; 则请注意, 如果从连接两个苯环的单键为轴旋转 180° , 则此“空间拥挤”可以消除, 两个甲基一个在上, 一个在下, 都在苯平面上。所以 C 项的 14 个 C 原子仍可在一个平面上, C 项不是正确答案。

答案: BD



单键, 由于单键可转动, 因而可将 M_2 平面转至与 M_1 平面重合, 所以该分子中所有原子可能处于同一平面。

C.原理同 B, 通过碳碳单键相连的两个平面, 有可能重合在一起。

D.该分子中“ —CH_3 ”中的 H 原子和与它相连的 C 原子, 形成四面体结构, 不在同一平面上。

答案: D

4.提示: 以甲醛平面为参照物:

●锦囊妙计

1.取代反应是有机分子中的某些原子或原子团被其他原子或原子团所代替的反应。它包含下列反应：

①卤代，②硝化，③水解，④酯化，⑤缩聚等。

2.加成反应是有机分子中双键(或叁键)两端的C原子与其他原子或原子团直接结合生成新的化合物的反应。它包括：

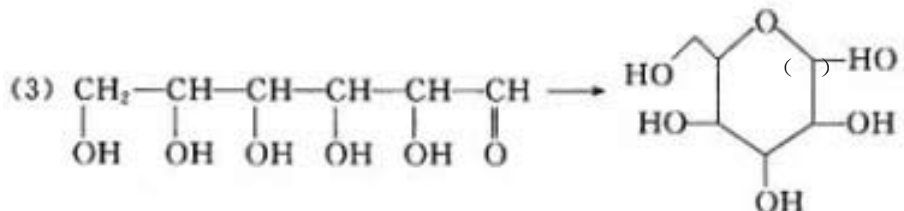
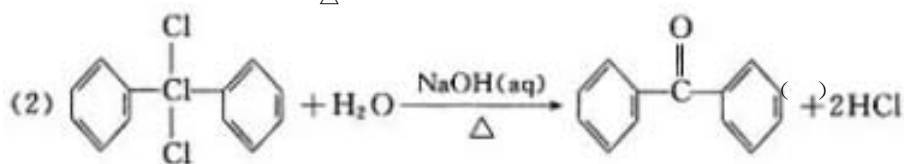
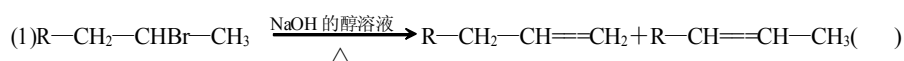
①不同分子间的加成反应，②相同分子间的加成反应，③分子内的加成反应，④加聚反应等。

3.消去反应是有机化合物分子在一定条件下从一个分子内脱去一个小分子而生成不饱和化合物的反应。它是：

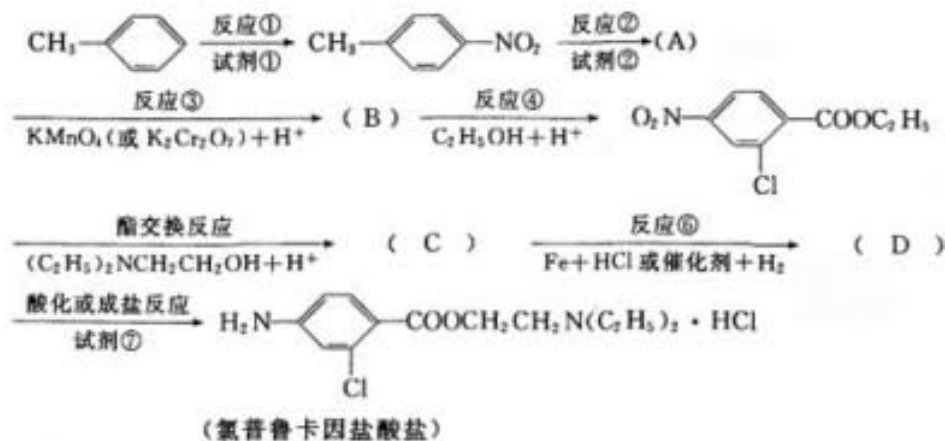
①分子内进行的反应，②加成反应的逆反应。

●歼灭难点训练

1.(★★★)在后面的括号内注明其反应类型



2.(★★★)氯普鲁卡因盐酸盐是一种局部麻醉剂，麻醉作用较快、较强，毒性较低，其合成路线如下：

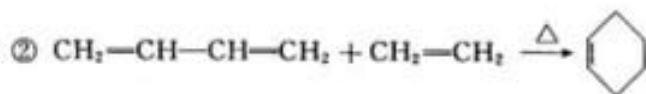


请把相应反应名称填入下表中，供选择的反应名称如下：

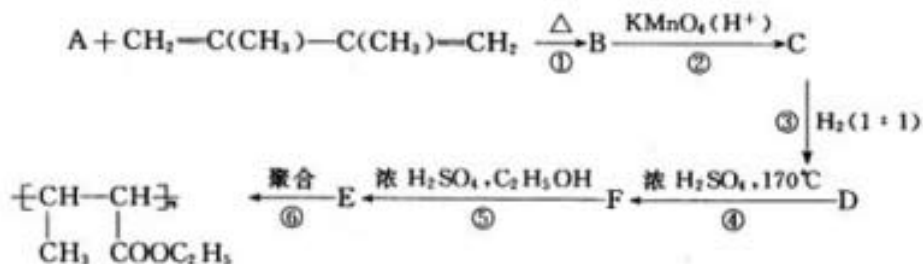
氧化、还原、硝化、磺化、氯化、酸化、碱化、成盐、酯化、酯交换、水解

反应编号	①	②	③	④	⑥
反应名称					

3.(★★★★)已知: ① $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{KMnO}_4(\text{H}^+)} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$



现有以下反应过程:



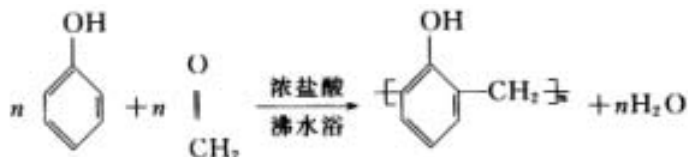
试回答下列问题:

(1)写出取代反应序号_____;

(2)写出加成反应序号_____;

(3)写出消去反应序号_____;

4.(★★★★)甲醛和苯酚在浓盐酸(或浓氨水)催化下受热发生如下反应:



则下列说法正确的是_____。

- A. 该反应是聚合反应, 但不属加成反应
- B. 该反应是聚合反应, 但不属取代反应
- C. 该反应是加成反应, 又属于加聚反应
- D. 该反应是取代反应, 又属于缩聚反应
- E. 该反应是消去反应, 消去的小分子是 H_2O 分子

附: 参考答案

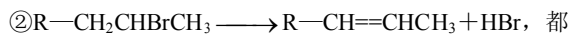
难点磁场

1.提示: 既属于取代反应, 又属于加成反应的反应被称为加成取代反应或取代加成反应。

答案: B

歼灭难点训练

1.提示: (1)可拆分为两个反应: ① $\text{R}-\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3 \longrightarrow \text{R}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr}$,



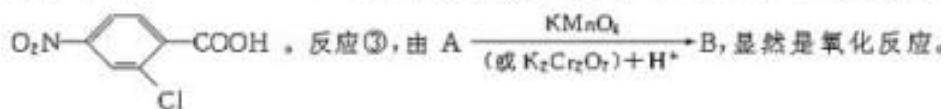
是消去反应。

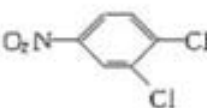
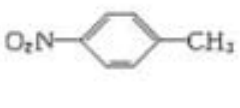
(2)两个“Cl”原子被一个“O”原子所代替。

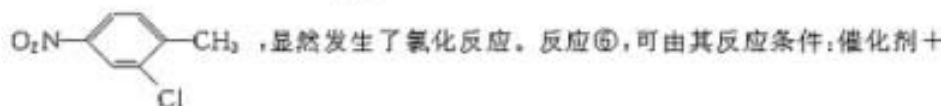
(3)分子内加成。

答案: (1)消去 (2)取代 (3)加成

2. 解析: 反应①的完成需要的试剂是 HNO_3 , 发生的是硝化反应, 较易。反应④, 由 B $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{H}^+}$ 酯, 可以认定是酯化反应, 逆推知 B:

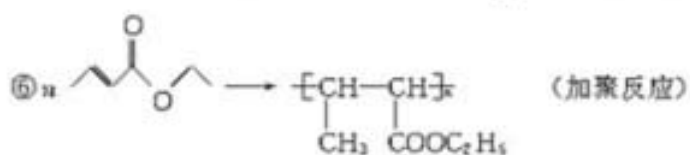
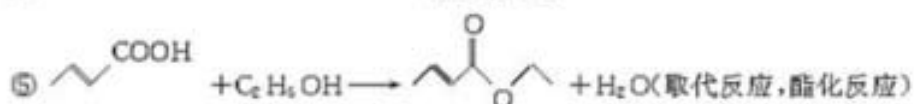
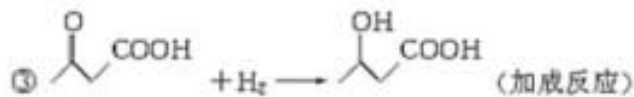
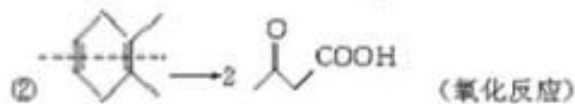


再逆推得 A: 。反应②, 由  \longrightarrow

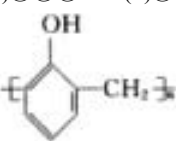



H_2 , 确定是还原反应, 而没有必要去推证 C、D 结构是什么。

答案: ①硝化 ②氯代 ③氧化 ④酯化 ⑥还原



答案: (1)⑤ (2)①③⑥ (3)④

4. 解析: 产物  可以认为是  分子中的 H 原子被其他原子团

所代替的反应, 是取代反应。

该反应“单体间相互结合而生成高分子化合物，同时还生成小分子”，因而是缩聚反应。

该反应可以认为是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array}$ 分子中的不饱和 C 原子与其他原子团直接结合生成新的化合物的反应，因而属 加成反应。

该反应是聚合反应，又是加成反应，因而是加聚反应。

该反应虽生成小分子，但生成的小分子是两分子间而非一分子内脱去的，因而不属消去反应。

答案：D

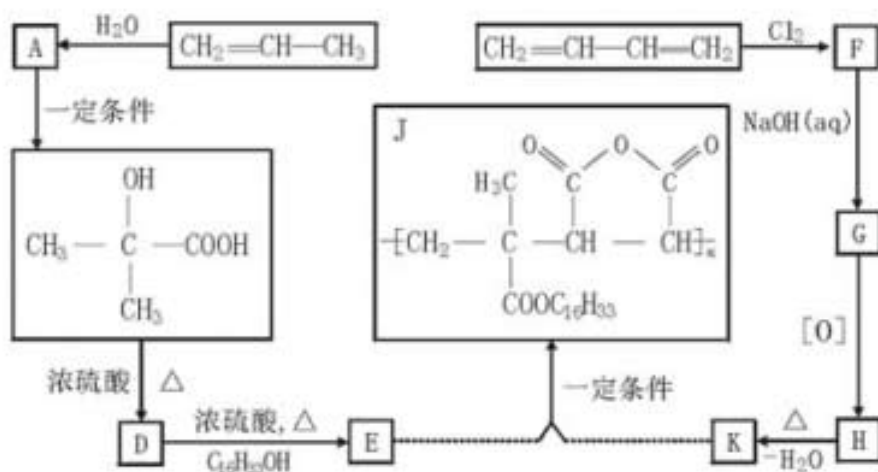
难点 32 有机反应方程式的书写

写出未曾见过的化学反应方程式或其中的部分物质，需要有一定的类比能力，因而较难。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

为扩大现有资源的使用效率，在一些油品中加入降凝剂 J，以降低其凝固点，扩大燃料油品的使用范围。J 是一种高分子聚合物，它的合成路线可以设计如下，其中 A 的氧化产物不发生银镜反应：



试写出：

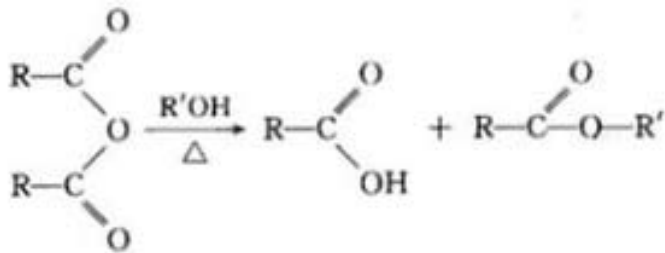
(1) 结构简式：F _____、H _____

(2) 化学方程式：D → E _____

E + K → J _____

● 案例探究

[例题] 已知下列反应在一定条件下发生：



工业上合成有机物 J(C₁₉H₂₀O₄)过程如下:



上述流程中:a. A → B 仅发生中和反应;b. F 与浓溴水混合不产生白色沉淀。

(1)写出 A、F 的结构简式: _____、_____。

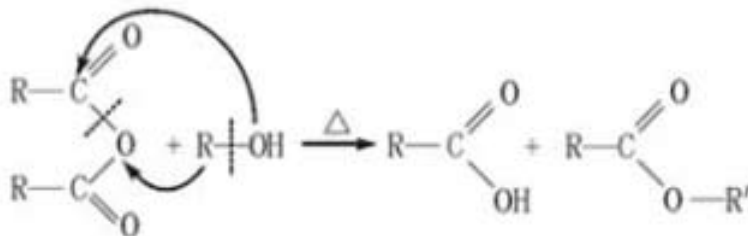
(2)写出反应②和③的化学方程式: _____, _____。

命题意图: 考查学生根据题给信息完成化学方程式或判定反应产物的能力。

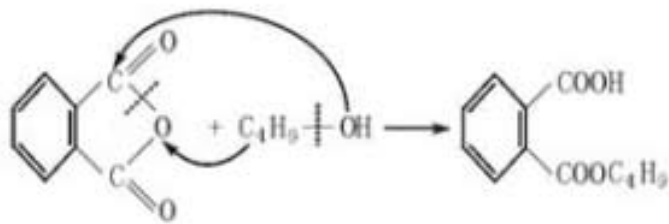
知识依托: 题给信息、酸的性质、酯化反应、卤代反应。

错解分析: 不能准确理解题给信息, 得不出 A 的准确结构, 造成错解。

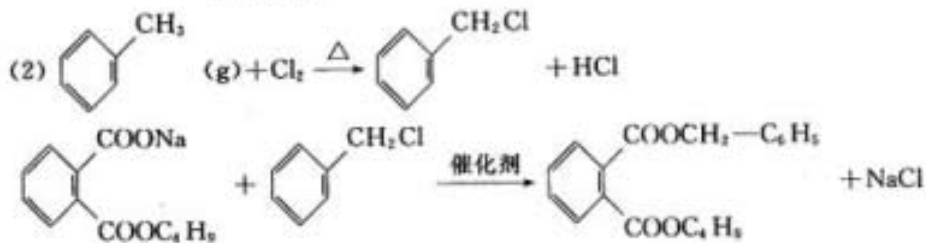
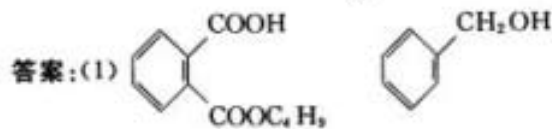
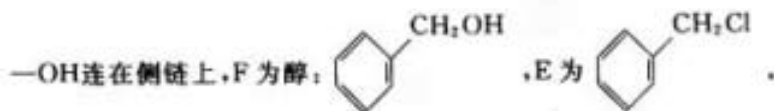
解题思路: 先理解题给信息:



则生成 A 的反应为:



F 是 E 水解的产物，化学式为 C_7H_7OH ，它与浓溴水混合不产生白色沉淀，则



● 锦囊妙计

推导有机物的结构或书写有机反应方程式有以下两种方法可依：

1. 正推法：根据合成路线由前向后推的方法，即由反应物推生成物的方法。若题给已知信息，正确理解，即可类比应用。
2. 逆推法：根据合成路线由后向前推的方法，即由生成物推反应物的方法。若题给已知信息，须逆用题给信息，才能得出答案。

● 歼灭难点训练

1. (★★★) 2001 年 10 月 10 日，瑞典皇家科学院将该年度诺贝尔化学奖授予在催化手性/不对称合成领域取得原创性贡献和突破性成就的 3 位科学家，当某有机物分子中的某个碳原子所连接的四个原子或原子团均不相同，这种碳原子称为手性碳原子，有一个手性碳原子的物质一定具有光学活性。

已知葡萄糖在乳酸菌的催化作用下可转化为含有手性碳原子的乳酸($C_3H_6O_3$)。

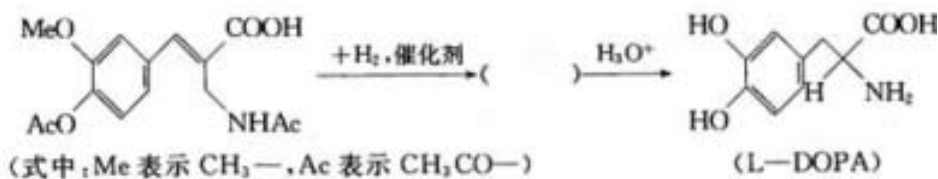
(1) 写出符合 $C_3H_6O_3$ 组成的饱和有机酸同分异构体的结构简式：

_____、_____、_____、_____。

(2) 取 9.0 g 乳酸与足量金属钠反应，可产生 2.24 L 气体(标准状况)；另取 9.0 g 乳酸与等物质的量的乙醇反应，生成 0.1 mol 乳酸乙酯和 1.8 g H_2O 。写出上述两个反应的化学方程式(有机物用结构简式)_____、_____。

(3) 诺贝尔获奖者之一诺尔斯博士的贡献是使用催化不对称氢化反应合成 L-DOPA(用

于帕金森综合症治疗的药物):



2.(★★★★)下面列出了 8 种有机物的转换关系:

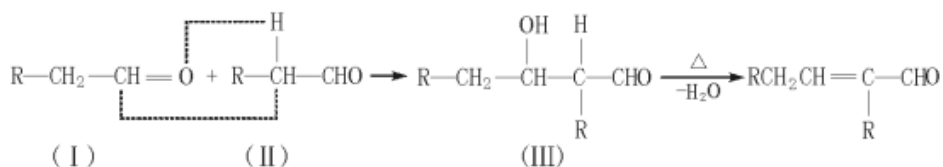


试写出:

(1) C₁ 的结构简式 _____, F₁ 的结构简式 _____。

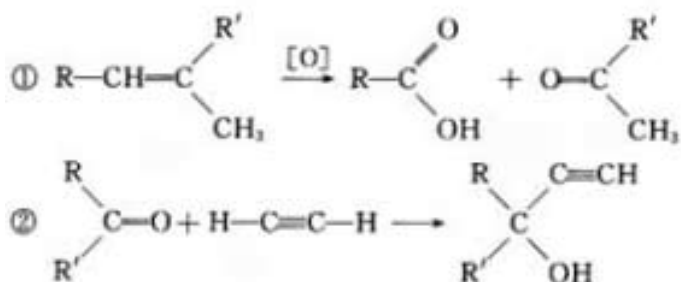
(2) ① 反应方程式 _____, ④ 反应方程式 _____。

3.(★★★★)以乙烯为初始反应物可制得正丁醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)。已知两个醛分子在一定条件下可以自身加成。下式中反应的中间产物(III)可看成是由(I)中的碳氧双键打开,分别跟(II)中的 2—位碳原子和 2—位氢原子相连而得:(III)是一种 3—羟基醛,此醛不稳定,受热即脱水而生成不饱和醛(烯醛):

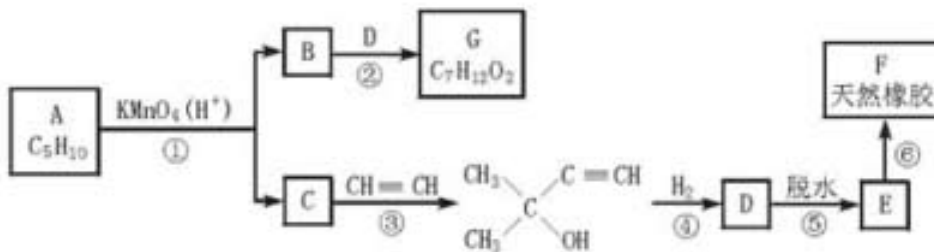


请运用已学过的知识和上述给出的信息写出由乙烯制正丁醇各步反应的化学方程式(不必写出反应条件)。

4.(★★★★★)已知在一定条件下 $\text{C}=\text{C}$ 可被 $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)(\text{aq})$ 氧化、羰基可与乙炔发生反应:



下列系列反应中，B 是生活中常见的有机酸：



试写出：

(1) A 的结构简式_____。

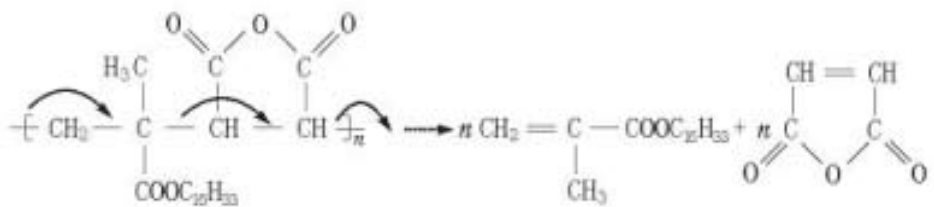
(2) 下列反应方程式：B \longrightarrow G_____；

E \longrightarrow F_____。

附：参考答案

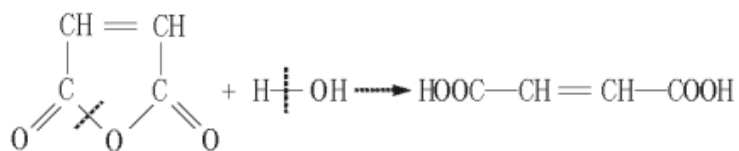
难点磁场

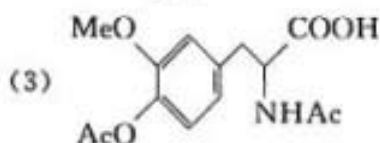
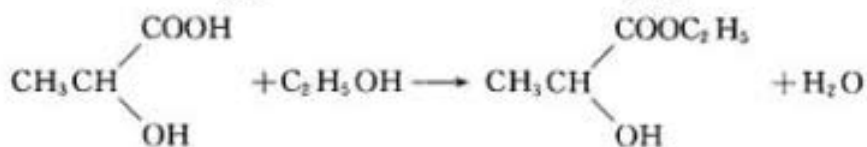
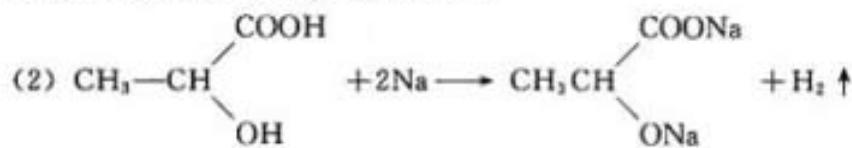
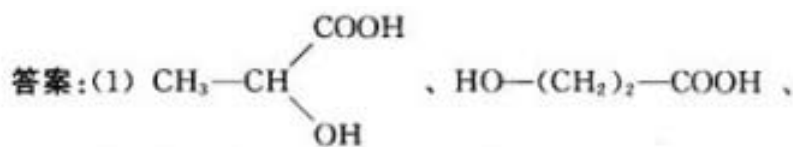
提示：由 J 逆推(以虚线箭头表示逆推)；弯箭头法



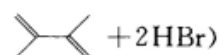
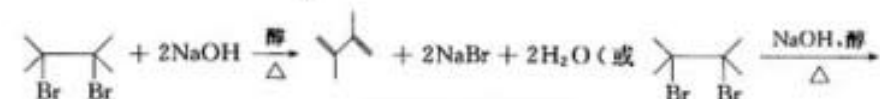
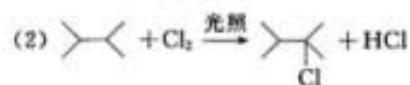
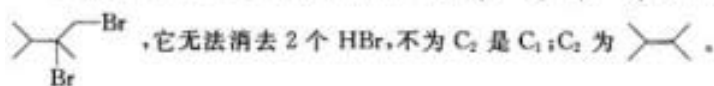
结合合成 D 有机物结构，可知前者是 E，后者是 K。

由 K 逆推可得 H：



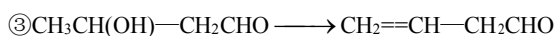
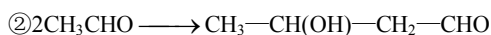


2. 提示: B 消去 HCl 得以下两种产物: , 后者与 Br_2 加成产物为

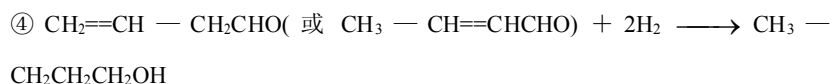


3. 提示: 乙烯制正丁醇, “ C_2 ” 变 “ C_4 ”, 如何使碳链增长, 根据题给信息, 可由乙醛自身加成而完成。但乙醛自身加成成羟醛, 应先消去羟基, 再将醛基还原, 可生成正丁醇。这样, 可先由乙烯制乙醛, 方法有二: ①乙醛氧化法; ②乙醛水化成乙醇、乙醇氧化法; 前者较简捷。

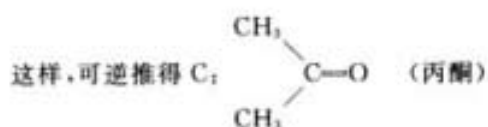
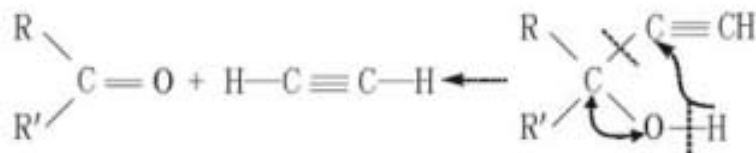
答案: ① $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO}$ (或其他方法)



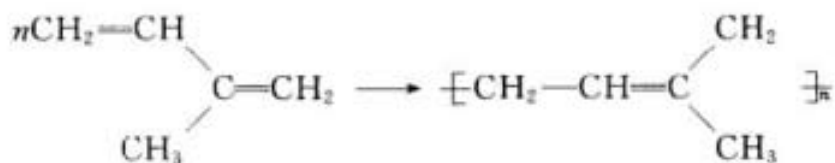
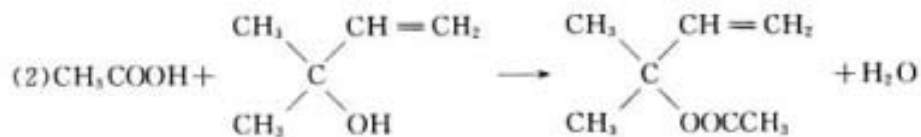
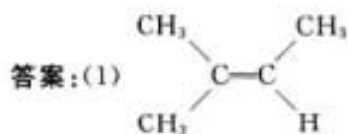
(或 $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CHO}$)



4.提示: 先逆向理解题给信息②



根据 A 的分子式,可知 A 分子中有 1 个 C—C,由其氧化产物之 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$,结合题给信息①,可知 A 结构简式为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$,则 CH_3COOH 。余易推。



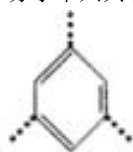
难点 33 列方程法求结构单元

列方程法是已知化学式求有机物结构的常用方法,但不是惟一方法。

● 难点磁场

请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。

A 分子中只具有以下 a、b、c 三种结构单元，A 的化学式为： $C_{1134}H_{1146}$



(三价基团) $\cdots C \equiv C \cdots$ (二价基团) $\cdots C(CH_3)_3$ (一价基团)

(a)

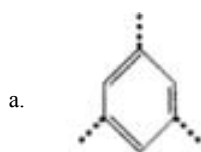
(b)

(c)

试通过计算确定 A 分子中的上述结构单元数。

● 案例探究

[例题] 某烃 B 分子式是 $C_{1398}H_{1278}$ 。它是由 4 种基团组成，这四种基团分别是：



(3 价); b.

c. $\cdots C \equiv C \cdots$ (2 价); d. $(CH_3)_3C \cdots$ (1 价)

已知该分子结构式中没有芳环连接芳环，脂基连接脂基的情况，试求 B 分子中含有这 4 种基团各几个。

命题意图：考查学生由化学式推导有机物结构组成的能力。

错解分析：不清楚所给结构单元化学式的代数和即为有机物的分子式，不清楚结构单元彼此相连时的数量关系而无解。

解题思路：设 B 分子中，四种基团数目按所列次序分别为 x 、 y 、 z 、 w 个。则：

$$\begin{cases} 6x + 6y + 2z + 4w = 1398 & (\text{C 原子数相等}) \\ 3x + 4y + 9w = 1278 & (\text{H 原子数相等}) \\ 4x + 4y + 2z = \frac{1398 \times 2 + 2 - 1278}{2} & (\Omega \text{ 数}) \\ 3x + 2y = 2z + w & (\text{芳环余价和脂基余价相等}) \end{cases}$$

解得： $x=94$ ， $y=33$ ， $z=126$ ， $w=96$

答案：4 种基团个数按题中所列顺序分别是：94，33，126，96

● 锦囊妙计

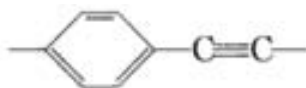
列方程的依据主要有：

1. 根据 C、H、O 等原子个数守恒。
2. 不饱和度。
3. 结构余价的相等关系。

● 歼灭难点训练

1. (★★★) 合成相对分子质量在 2000~50000 范围内具有确定结构的有机化合物是一个新的研究领域。1993 年报导合成了两种烃 A 和 B，其分子式分别是 $C_{1134}H_{1146}$ 和 $C_{1398}H_{1278}$ 。

B 结构跟 A 相似，但分子中多了一些结构为



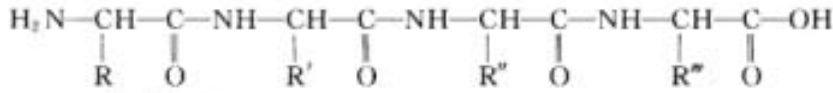
的结构单

元。

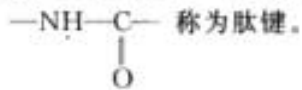
B 分子比 A 分子多了 _____ 个这样的结构单元(填数字)。

2.(★★★★)将例题中的“B 分子式为 $C_{1398}H_{1278}$ ”改为“C 分子式为: $C_{1318}H_{1238}$ ”, 其余同例题, 试求之。

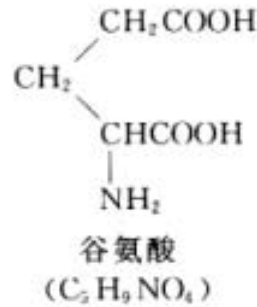
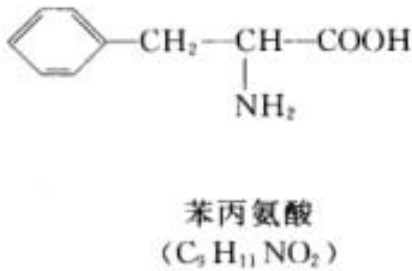
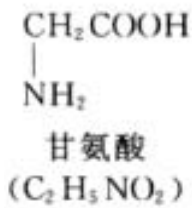
3.(★★★★)下面是一个四肽, 它可以看作是 4 个氨基酸缩合掉 3 个水分子而得。



式中 R, R', R'', R''' 可能是相同的或不同的烃基或有取代基的烃基。



今有一个“多肽”, 其分子式是 $C_{55}H_{70}O_{19}N_{10}$, 已知将它彻底水解后只得到下列四种氨基酸:

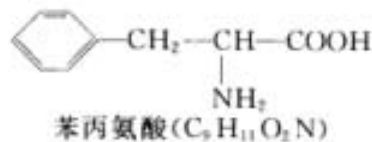
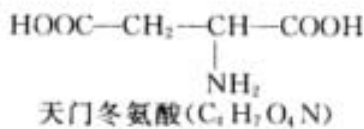
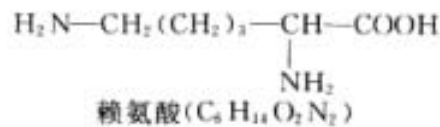
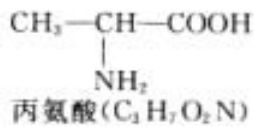


试问: (1)该多肽是 _____ (填汉字)肽。

(2)该多肽水解后有 _____ (填数字)个谷氨酸。

(3)该多肽水解后有 _____ (填数字)个苯丙氨酸。

4.(★★★★)现有一种“十二肽”, 分子式为 $C_xH_yN_zO_e (z > 12)$, 将它彻底水解只得到下列氨基酸:



- (1) 将一个该“十二肽”分子彻底水解后, 有_____个赖氨酸生成;
 (2) 将一个该“十二肽”分子彻底水解后, 有_____个天门冬氨酸生成。

附: 参考答案

难点磁场

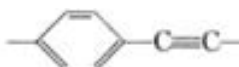
提示: 设 A 分子中 a、b、c 三种结构单元数分别是 x, y, z , 则

$$\begin{cases} 6x+2y+4z=1134 & \text{(C 原子数)} \\ 3x+9z=1146 & \text{(H 原子数)} \\ 4x+2y=\frac{1134 \times 2+2-1146}{2} & \text{(\Omega 数)} \end{cases}$$

答案: a: 94 b: 93 c: 96

歼灭难点训练

1. 提示: 从所包含的 C 原子入手, 可得所求结构单元数: $(1398-1134) \div 8=33$ 。

从  所隐含的 H 原子入手, 亦可得出所求结构

单元数: $(1278-1146) \div 4=33$ 。

答案: 33

2. 提示: 设 A 分子中, 四种基团数目按所列顺序分别为 x, y, z, w 个, 则:

$$\begin{cases} 6x+6y+2z+4w=1318 & \text{(C 原子数相等)} \\ 3x+4y+9w=1238 & \text{(H 原子数相等)} \\ 4x+4y+2z=\frac{1318 \times 2+2-1238}{2} & \text{(\Omega 数)} \\ 3x+2y=2z+w & \text{(芳环余价和脂基余价相等)} \end{cases}$$

答案: $x=94, y=23, z=116, w=96$

3. 提示: 设甘氨酸 $C_2H_5O_2N$ 、丙氨酸 $C_3H_7O_2N$ 、苯丙氨酸 $C_9H_{11}O_2N$ 及谷氨酸 $C_5H_9O_4N$ 分别为 a, b, c, d 个。由于 $C_{55}H_{70}O_{19}N_{10}+9H_2O=C_{55}H_{88}O_{28}N_{10}$, 所以

$$\begin{cases} 2a+3b+9c+5d=55 & \text{(C 数)} \\ 5a+7b+11c+9d=88 & \text{(H 数)} \\ 2(a+b+c+2d)=28 & \text{(O 数)} \\ a+b+c+d=10 & \text{(N 数)} \end{cases}$$

答案: (1)1 (2)4 (3)3

4. 提示: 本题除可用列方程法外, 还可用下法解决。

(1) 赖氨酸与其他三种氨基酸不同, 分子内多 1 个氨基。该肽分子中若没有赖氨酸的结构单元, 则其 N 原子数为 12。肽分子中每含有 1 个赖氨酸结构单元其分子式中就增加 1 个 N 原子。故该十二肽水解可得赖氨酸个数为: $z-12$ 。

(2) 天门冬氨酸与其他三种氨基酸不同, 分子内多 1 个羧基。该肽分子中若没有天门冬氨酸的结构单元, 则其 O 原子数为: $12+1=13$ 。肽分子中每含有 1 个天门冬氨酸结构单元, 其分子式中就增加 2 个 O 原子。故该十二肽水解可得天门冬氨酸个数为: $\frac{d-13}{2}$ 。

答案: (1) $x-12$ (2) $\frac{d-13}{2}$

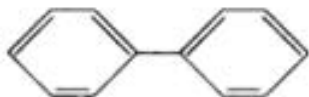
难点 34 先定后动法

有机物多元取代物的种数较难确定, 解决这一问题的有效方法是先定后动法。

● 难点磁场

请用先定后动法试做下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

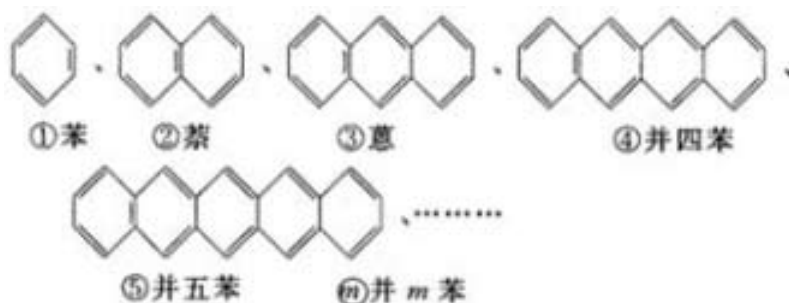
连二苯结构简式如下:



试确定其二氯代物种数。

● 案例探究

[例题] 下面是苯和一组稠环芳香烃的结构式:



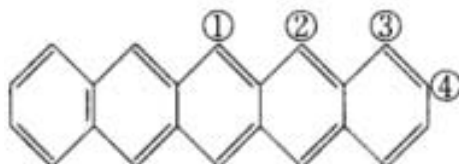
由于取代基位置不同产生的异构现象, 称为官能团位置异构, 一氯并五苯有_____ (填数字) 种异构体; 二氯蒽有_____ (填数字) 种异构体。

命题意图: 考查学生判定一元和二元取代物同分异构体种数的能力。

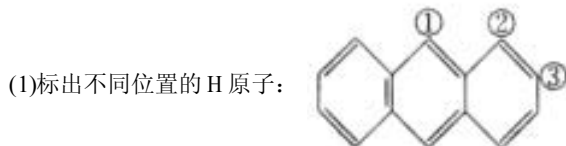
知识依托: 题给信息和同分异构体的概念。

错解分析: 不清楚先定后动法, 胡拼乱凑, 无序思维, 得不出二元取代物种数的正确答案。

解题思路: 一氯并五苯分子中有几种不同位置的 H 原子, 其一氯代物就有几种:



蒽的二氯代物种数可按先定后动法进行有序思维而确定:



(2) 分别固定一个 Cl 原子在①、②、③位, 然后让另一个 Cl 原子在有 H 原子上的位置

移动——取代 H 原子:



注意不要重复: 固定一个 Cl 原子在①位时, 这个 Cl 原子已与所有位置上的 Cl 原子发生了组合, 所以固定 1 个 Cl 原子在②(或③位)时, 移动的 Cl 原子不要再被安排到①位(或①位和②位)上。

答案: 4 15

●锦囊妙计

一、求二元取代物种数的方法:

1.先标出不同位置的 H 原子;

2.在不同位置上分别固定一个取代基, 并移动另一个取代基, 即得答案。

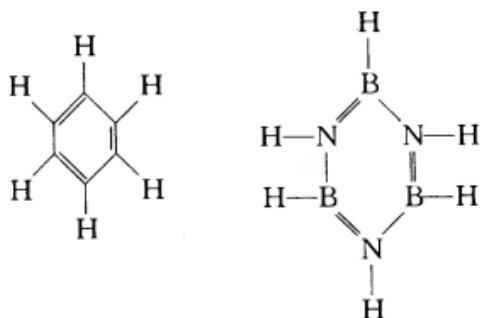
二、求三元取代物种数的方法:

1.先在有机物中 H 原子的不同位置上安排一个取代基, 得其一取代结构;

2.对所得一取代不同结构分别进行先定后动法, 可得答案。

●歼灭难点训练

1.(★★★)已知化合物 $B_3N_3H_6$ (硼氮苯)与 C_6H_6 (苯)的分子结构相似, 如下图:



则硼氮苯的二氯取代物 $B_3N_3H_4Cl_2$ 的同分异构体的数目为()

A.2

B.3

C.4

D.6

2.(★★★)2001 年 9 月 1 日将执行国家食品卫生标准规定, 酱油中 3-氯丙醇

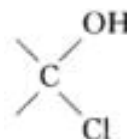
($ClCH_2CH_2CH_2OH$)含量不得超过 1 ppm。相对分子质量为 94.5 的氯丙醇(不含结构)共有()

A.2 种

B.3 种

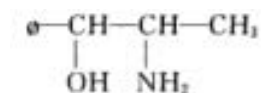
C.4 种

D.5 种



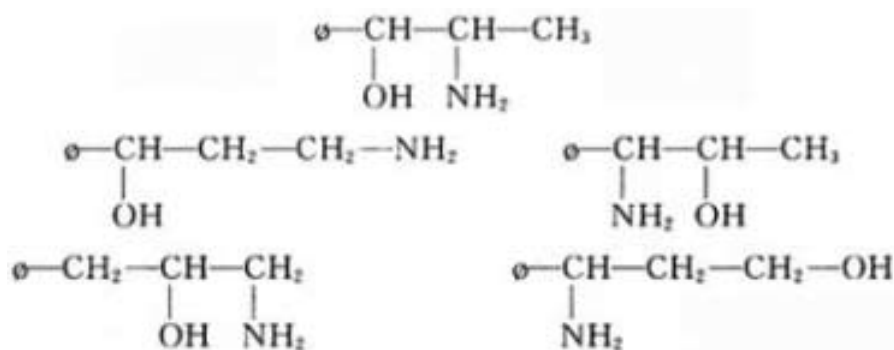
3.(★★★★)2000 年, 国家药品监督管理局发布通告暂停使用和销售含苯丙醇胺的药品

制剂。苯丙醇胺(英文缩写为 PPA)结构简式如下: (ϕ —代表苯基)



在碳链上的位置作变换，可以写出多种同分异构体，其中将 $\text{O}-$ 、 $\text{H}_2\text{N}-$ 、 $\text{OH}-$ 5

种的结构简式是：

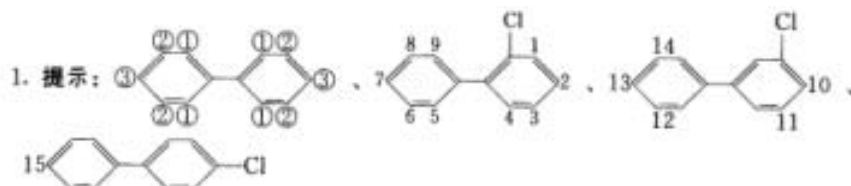


请写出另外4种同分异构体的结构简式(不要写出一OH和—NH₂连在同一个碳原子上的异构体；写出多于4种的要扣分)：_____、_____、_____、_____。

4.(★★★★★)某有机物的分子式为 C₄H₈O₃，它有多种同分异构体。其中属于多羟基醛，且分子中只有一个手性 C 原子(所连4个基团都不相同的 C 原子)的异构体有数种，请写出它们的结构简式，并用“*”标出手性 C 原子。_____、_____、_____、_____。(可不填满，也可补充)。

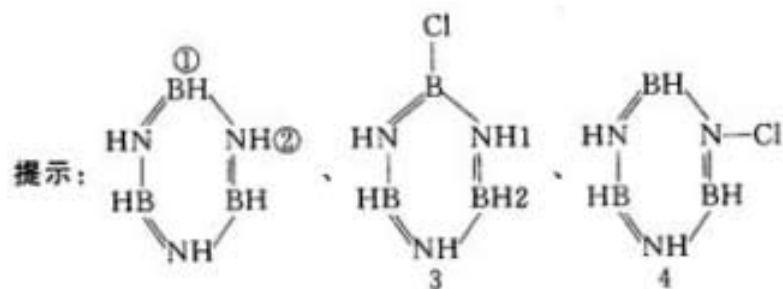
附：参考答案

难点磁场

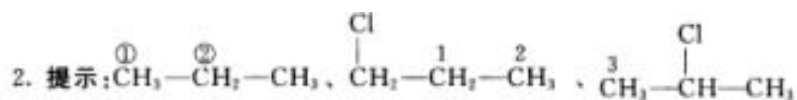


答案：15

歼灭难点训练



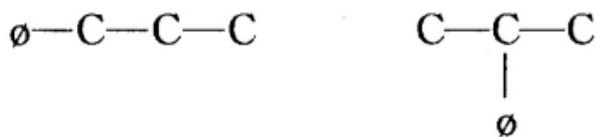
答案: C



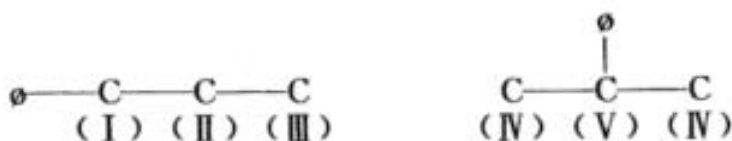
1、2、3 位上分别安排 1 个羟基。

答案: B

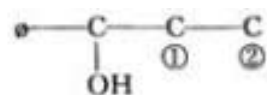
3. 提示: 首先分析出碳链上有两种不同位置的 H 原子(即丙基有两种), 并在每个位置上固定 1 个苯基, 得如下两种结构



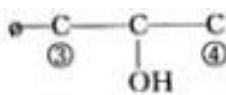
再对这两种结构的碳链(将 ϕ 一看作取代基)进行分析, 发现前者有三种不同位置的 H 原子, 后者有两种不同位置的 H 原子。即:



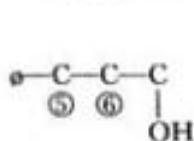
然后分别固定 $-\text{OH}$ 在(I)位~(V)位, 移动 $-\text{NH}_2$, 可得 9 种同分异构体。



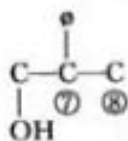
(固定 $-\text{OH}$ 在 I 位)



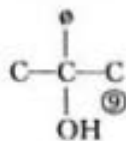
(固定 $-\text{OH}$ 在 II 位)



(固定 $-\text{OH}$ 在 III 位)

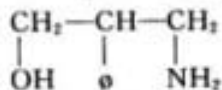
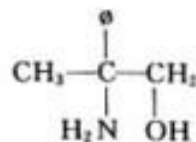
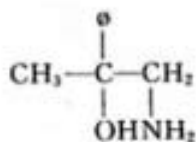
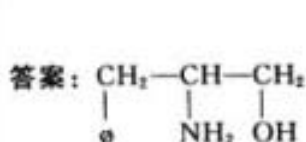


(固定 $-\text{OH}$ 在 IV 位)



(固定 $-\text{OH}$ 在 V 位)

①~⑨每个位置上分别有一个 $-\text{NH}_2$, C 的其余价键用 H 补足, 即得答案。



4. 解析: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ 分子中含有 1 个 $-\text{CHO}$, 2 个 $-\text{OH}$ 。将它们取出, 看作取代基, 还剩 3 个 C 原子, 在其不同位置上固定 $-\text{CHO}$, 得两种结构:

(2)某两种碳原子数相同的上述有机物，若它们的相对分子质量分别为 a 和 $b(a < b)$ ，则 $b - a$ 必定是 _____ (填入一个数字)的整数倍。

(3)在这些有机物中有一种化合物，它含有两个羧基。取 0.2625 g 该化合物恰好能与 25.0 ml $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH(aq)完全中和。据此，结合必要的计算和推导，试给出该有机物的相对分子质量和分子式。

命题意图：主要考查学生统摄并应用有机物燃烧规律的解题能力。

知识依托：有机物的燃烧规律，摩尔质量的计算和化学式的确定方法。

错解分析：不能由题给信息，统摄出有机物的燃烧规律，造成本题无解。

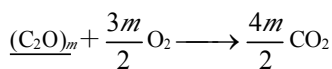
解题思路：先求符合题意的有机物通式——用残基法，步骤如下：

第一步：由题意写出下面式子 $\text{?} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2$

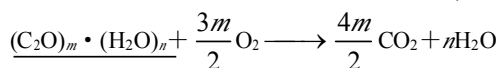
第二步：根据质量守恒，反推出“？”代表的物质。 $\text{C}_4\text{O}_2 + 3\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2$

第三步：将 C_4O_2 化为最简式表示 $(\text{C}_2\text{O})_2 + 3\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2$

第四步：将特殊化为一般，得符合题设条件的有机物通式的残基。



第五步：由残基得通式，只须在残基后增加 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 即可。



(明确各步原理的同学，在具体使用残基法时，可只写出横线上式子，将其余省略，以提高解题速率)

可见，只要符合通式 $(\text{C}_2\text{O})_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ 的有机物，完全燃烧时消耗 O_2 和生成 CO_2 的物质的量比都是 3 : 4。(1)当 $m=1$, $n=1$ 时，有机物分子式为： $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ，其结构简式为： $\text{OHC}-\text{CHO}$ (乙二醛)。这就是答案。

(2)由题意 $b - a = (\text{C}_2\text{O})_m(\text{H}_2\text{O})_n - (\text{C}_2\text{O})_m(\text{H}_2\text{O})_{n'} = 18(n - n')$ ， $n - n'$ 为正整数， $b - a$ 必是 18 的整数倍。

$$(3)\text{所求二元羧酸摩尔质量为: } \frac{0.2625 \text{ g}}{0.0250 \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{1}{2}} = 210 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

则： $40m + 18n = 210$ 。

若分子只含 2 个碳($m=1$)，分子式是 $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ，不符合 $(\text{C}_2\text{O})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ 通式，不合理。若 $m=2$ ， $(\text{C}_2\text{O})_2$ 式量为 80，从 210 中扣除，余 130。余下的数不是 18 的整数倍，所以也不合理。若 $m=3$ ， $(\text{C}_2\text{O})_3$ 式量是 120，从 210 中扣除，余 90。余下的数确实是 18 的整数倍。因此分子式中 $m=3$, $n=5$ 是答案，即 $(\text{C}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_5$ 或 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ 。这个式子是合理的。它有 2 个不饱和度用在羧基上，也可写出如下合理的结构简式： $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$ ，葡萄糖二酸，当然还可以写出很多其他同分异构体(不要求)。

答案：(1) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ (2)18 (3)210 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$

●锦囊妙计

遇到下列情形之一可用残基法：

1.如例题，根据有机物的燃烧求通式，然后解决其他问题。

2.由总化学式(或其式量)减去某些基团的化学式(或其式量)，得残基的化学式(或其式量)，进而可写出有机物的结构。

●歼灭难点训练

1.(★★★)某化合物分子式是 $C_8H_9NO_2$ ，分子中有苯环，苯环上有三个取代基，其中之一是羧基，但并非二甲苯的硝化产物，试写出三个取代基互不相邻的有机物的结构简式：
_____。

2.(★★★)某有机物 A 只含 C、H、O 三种元素，成环状结构，相对分子质量小于 60.0，其中 O 元素的质量分数为 36.3%。则 A 的结构简式为_____，名称为_____。

3.(★★★★)分子式与苯丙氨酸 ($C_6H_5CH_2-\overset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$) 相同，且同时符合下列两个条件：①有带有两个取代基的苯环②有一个硝基直接连在苯环上的异构体的数目是 ()

- A.3 B.5 C.6 D.10

4.(★★★★★)有机化合物 A、B 的分子式不同，它们可能含有 C、H、O 元素中的两种或三种。如果将 A、B 不论以何种比例混合，完全燃烧时消耗 O_2 和生成 H_2O 的物质的量之比总是 1:2。则：

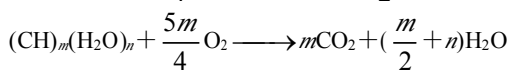
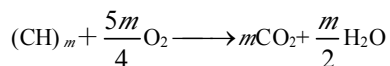
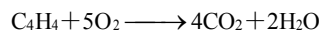
(1)符合要求的 A、B 分子通式为：_____。

(2)若 A 为 CH_2O_2 ，则相对分子质量最小的稳定存在的 B 的分子式是_____，结构简式是_____。

附：参考答案

难点磁场

提示： $? + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2$



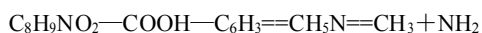
则此类有机物通式为： $(CH)_m(H_2O)_n$

烃的含氧有机物分子中 H 原子为偶数，所以当 $m=2$ ， $n=1$ 时， $C_2H_4O(CH_3CHO)$ 为符合要求的相对分子质量最小的有机物。余易求。

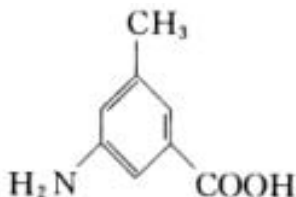
答案： $(CH)_m \cdot (H_2O)_n$ ，($m, n \in N$) CH_3CHO $C_4H_8O_2$ $HCOOCH_2CH_2CH_3$ 、
 $HCOOCH(CH_3)_2$ 、 $CH_3CH_2COOCH_3$ 。

歼灭难点训练

1.提示：先求残基，进而由残基分解出 2 个取代基：



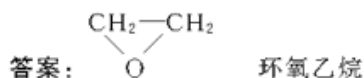
答案：



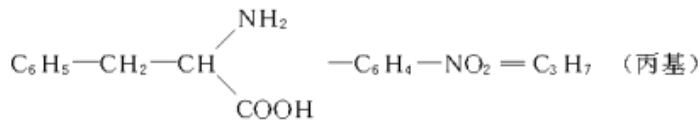
2.提示:先求A的式量:由 $\frac{60.0 \times 36.3\%}{16.0} = 1.36$, 知A分子中只含有1个O原子, 则A

的式量为 $M(A) = \frac{16.0}{36.3\%} = 44.1$ 。

再求A的残基: $44.1 - 16.0 = 28.1 = M(C_2H_4)$, 将O原子与残基相连, 可得化学式。



3.提示:先求残基:



再求同分异构体:

丙基与硝基在苯环上有邻、间、对三种位置关系, 丙基有2种, 故其同分异构体为6。

答案: C

4.解析: 由题意: $? + O_2 \longrightarrow 2H_2O$, $H_4 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$, $H_m(CO_2)_n +$

$\frac{m}{4} O_2 \longrightarrow \frac{m}{2} H_2O + nCO_2$, (m, n 为正整数), 所求通式为: $H_m(CO_2)_n$ 。

(2)A 为 CH_2O_2 , 即令通式 $H_m(CO_2)_n$ 中 $m=2, n=1$ 时可得。求相对分子质量最小的 B 须讨论: 不论 $H_m(CO_2)_n$ 分子中 n 为何数, m 永远是偶数。

① $m=4, n=1$ 时, B 为 H_4CO_2 , 试写得 $CH_2(OH)_2$, 一个碳原子上连有 2 个羟基的物质不能稳定存在。

② $m \geq 6, n=1$ 时, 无此物质是显然的。

③ $m=2, n=2$ 时, B 为 $H_2C_2O_4$, 其结构简式为 $HOOC-COOH$ (乙二酸)

答案: (1) $C_nH_mO_{2n}$ (2) $C_2H_2O_4$ $HOOC-COOH$ 。

难点 36 构造法

根据题意, 构造出合适的结构模型, 借助结构模型解题的方法, 可称之为构造法。

● 难点磁场

请试做下列题目, 然后自我界定学习本篇是否需要。

取 1.770 g 只含酯基, 不含其他官能团的液态酯(此酯内无碳碳双键), 置于 5.000 L 氧气中点燃, 酯完全燃烧。反应后气体体积增加 0.168 L。将气体经过 CaO 充分吸收, 体积减少 1.344 L(所有气体均在标准状况下测定)。

(1) 1.770 g 酯中 C、H、O 物质的量分别是 _____ mol、_____ mol、_____ mol, 该酯中 C、H、O 原子个数之比是 _____。

(2) 相对分子质量最小的酯的分子式是 _____, 结构简式是 _____, 其同分异构体中只含羧基的有 _____、_____ (写结构简式)。

● 案例探究

[例题] 取 3.40 g 只含羟基、不含其他官能团的液态饱和多元醇, 置于 5.00 L O_2 中, 经点燃, 醇完全燃烧。反应后气体体积减少 0.56 L。将气体经 CaO 吸收, 体积又减少 2.80 L(所

有体积均在标准状况下测定)。

(1) 3.40 g 醇中 C、H、O 物质的量分别为: C _____ mol、H _____ mol、O _____ mol; 该醇中 C、H、O 的原子数之比为 _____。

(2) 由以上比值能否确定该醇的分子式? _____。其原因是 _____。

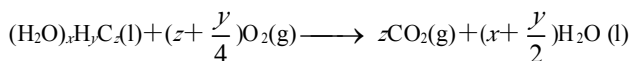
(3) 如果将该多元醇的任意一个羟基换成一个卤原子, 所得到的卤代物都只有一种, 试写出该饱和多元醇的结构简式: _____。

命题意图: 考查学生将具体问题统摄成规律, 并应用规律解决问题的能力。

知识依托: 有机物的燃烧, 质量守恒定律, 饱和度与最简式的关系。

错解分析: 统摄不出该有机物的燃烧规律而无解, 不明确 2 个体积数值的含义而错解, 不能利用质量守恒而少解。

解题思路: 醇完全燃烧, 气体体积减小, 此醇可构造为: $(\text{H}_2\text{O})_x\text{H}_y\text{C}_z$ 。



$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{2.08 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.125 \text{ mol}$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.125 \text{ mol} \times 44.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.50 \text{ g}$$

$$V(\text{C 元素燃烧耗 O}_2) = V(\text{CO}_2) = 2.80 \text{ L}$$

$$V(\text{H 元素燃烧耗 O}_2) = 0.56 \text{ L}$$

$$V_{\text{总}}(\text{O}_2) = 2.80 \text{ L} + 0.56 \text{ L} = 3.36 \text{ L} < 5.00 \text{ L} (\text{O}_2 \text{ 过量})$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{3.36 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.80 \text{ g}$$

$$m(\text{醇}) + m(\text{O}_2) = m(\text{CO}_2) + m(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 3.40 \text{ g} + 4.80 \text{ g} - 5.50 \text{ g} = 2.70 \text{ g}$$

$$n(\text{醇中 H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times \frac{2.70 \text{ L}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.300 \text{ mol}$$

$$n(\text{醇中 O}) = \frac{3.40 \text{ g} - 0.125 \text{ mol} \times 12.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.300 \text{ mol} \times 1.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.100$$

mol

该醇中 C、H、O 原子个数比为: $M(\text{C}) : M(\text{H}) : M(\text{O}) = 0.125 \text{ mol} : 0.300 \text{ mol} : 0.100 \text{ mol} = 5 : 12 : 4$

(2) 该醇最简式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。式中 H 原子已饱和, 所以它本身就是醇分子式。

(3) 由题意 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$ 为四元醇, 且羟基所处的位置是等同的, 符合要求的只有季戊四醇, 即 $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ 。

答案: (1) 0.125 0.300 0.100 5 : 12 : 4

(2) 可以因为该醇最简式中氢原子个数已饱和, 所以最简式即分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$

(3) $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$

● 锦囊妙计

遇到下列情形之一, 可尝试构造法:

1. 非气态有机物的完全燃烧

有机物 $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_r$ 可变为 $(\text{H}_2\text{O})_a\text{H}_b(\text{CO}_2)_c\text{C}_d$ (非气态), 常温下该有机物燃烧, “ $(\text{H}_2\text{O})_a$ ”

和“C_d”不引起气体体积的变化，“H_b”使气体体积减小，“(CO₂)_c”使气体体积增大。

2.求蛋白质的水解产物个数

构造出单体中含不同数目羧基和氨基的蛋白质，比较其含 N、含 O 的不同，可得答案。

●歼灭难点训练

1.(★★★)将例题中“3.40 g”“0.56 L”和“2.80 L”分别改为：2.63 g、0.42 L 和 2.24 L。其余完全同例题，试求之。

2.(★★★★)取 1.05 g 某液态含氧有机物 A，置于 5.00 L 氧气中，经点燃，A 完全燃烧。反应前后气体体积不变。将所得气体经过足量过氧化钠后，气体体积减少了 392 mL(所有气体体积均在标准状况下测定)。

(1)参加反应的氧气质量是_____。生成 CO₂ 的质量是_____。

(2)有机物 A 的通式可表示为_____。

(3)写出相对分子质量最小的下列 A 的结构简式：①能发生银镜反应的_____，②能与 Na₂CO₃ 反应的_____，③具有果香味的_____，④能和 CuO 反应的_____，⑤具有正四面体结构的_____。

3.(★★★★)取 3.320 g 只含羧基，不含其他官能团的固态芳香族羧酸置于 4.00 L O₂ 中，经点燃羧酸完全燃烧。反应后气体体积增加 0.224 L，将气体通过足量的固体 Na₂O₂ 后，体积减少 1.792 L(所有体积均在标准状况下测定)。请回答：

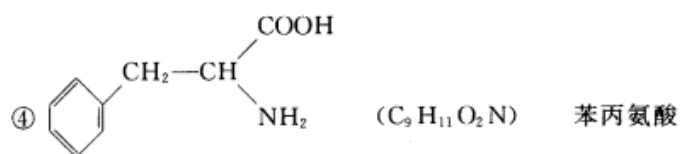
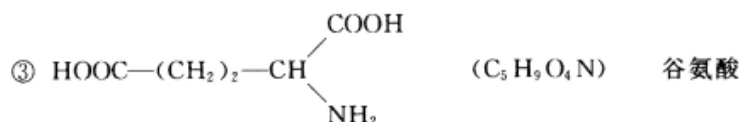
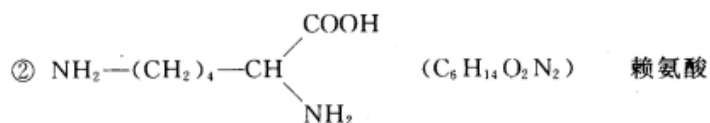
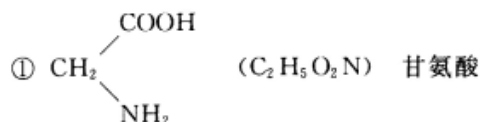
(1)3.320 g 该羧酸中碳原子的物质的量为_____；

(2)列式计算 3.320 g 该羧酸中氢、氧原子的物质的量 H_____ mol、O_____ mol；

(3)该羧酸中 C、H、O 的原子数之比为_____；

(4)写出符合以上各条件的相对分子质量最小的芳香族羧酸的结构简式。

4.(★★★★★)现有一个十肽 A，其分子式为 C₆₅H₈₆C₁₇N₁₂，A 完全水解可以得到以下 4 种氨基酸：



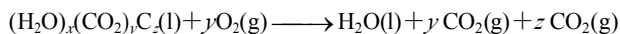
试通过计算(或推理)确定四种氨基酸的个数。

附：参考答案

难点磁场

提示：(1)酯完全燃烧后，气体体积增大，可将此酯化学式构造为：

(H₂O)_x(CO₂)_yC_z，则：



$$n(C) = n(CO_2) = \frac{1.344 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0600 \text{ mol}, \quad m(CO_2) = 2.640 \text{ g}$$

$$V(O_2) = 1.344 \text{ L} - 0.168 \text{ L} = 1.176 \text{ L}, \quad m(O_2) = 1.680 \text{ g}$$

$$m[(H_2O)_x(CO_2)_yC_z] + m(O_2) = m(H_2O) + m(CO_2), \quad m(H_2O) = 0.810 \text{ g}$$

$$n(H) = 2n(H_2O) = 0.0900 \text{ mol}$$

$$m(\text{酯中 O}) = m(\text{酯}) - m(C) - m(H) = 0.960 \text{ g}, \quad n(O) = 0.0600 \text{ mol}$$

$$M(C) : M(H) : M(O) = 2 : 3 : 2$$

(2) 讨论酯的通式: $(C_2H_3O_2)_n$, 注意 H 原子不为奇数, 可得答案。

答案: (1) 0.06000 0.0900 0.0600 2 : 3 : 2



歼灭难点训练

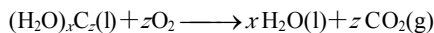
1. 提示: 该醇的化学式可构造为: $(H_2O)_xH_yC_z$ 。

答案: (1) 0.100 mol 0.226 mol 0.0750 mol 4 : 9 : 3

(2) 能。因为由最简式可得 $C_8H_{18}O_6$, 此式中 H 原子数饱和, 是所求醇的分子式。

(3) $C(CH_2OH)_3-C(CH_2OH)_3$

2. 提示: 由题意将 A 构造为: $(H_2O)_x C_z$, 则:



因为: $2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$, 所以:

$$V_{\text{反}}(O_2) = V(CO_2) = 0.392 \text{ L} \times 2 = 0.784 \text{ L}, \quad m_{\text{反}}(O_2) = 1.12 \text{ g}, \quad m(CO_2) = 1.54 \text{ g}$$

$$n(\text{A 中 C}) = n(CO_2) = 0.0350 \text{ mol}$$

$$\text{因为 } m(\text{A}) + m(O_2) = m(H_2O) + m(CO_2),$$

$$\text{所以 } m(H_2O) = 0.63 \text{ g}$$

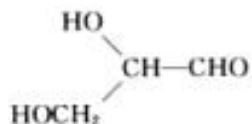
$$n(\text{A 中 H}) = 2n(H_2O) = 0.0700 \text{ mol}$$

$$m(\text{A 中 O}) = m(\text{A}) - m(\text{A 中 C}) - m(\text{A 中 H}) = 0.560 \text{ g}$$

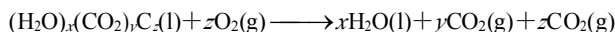
$$n(\text{A 中 O}) = 0.0350 \text{ mol}$$

余易求。

答案: (1) 1.12 g 1.54 g (2) $C_nH_{2n}O(n=1, 2, 3, \dots)$



3. 提示: 将该芳酸构造为: $(H_2O)_x(CO_2)_yC_z$, 则:



由于: $2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$,

所以, $V(CO_2) = 1.792 \text{ L} \times 2 = 3.584 \text{ L}$, $n(C) = n(CO_2) = 0.1600 \text{ mol}$, $m(CO_2) = 7.040 \text{ g}$

$$V(O_2) = 3.584 \text{ L} - 0.224 \text{ L} = 3.360 \text{ L}, \quad m(O_2) = 4.800 \text{ g}$$

由于: $m(\text{芳酸}) + m(O_2) = m(CO_2) + m(H_2O)$, 所以, $m(H_2O) = 1.080 \text{ g}$

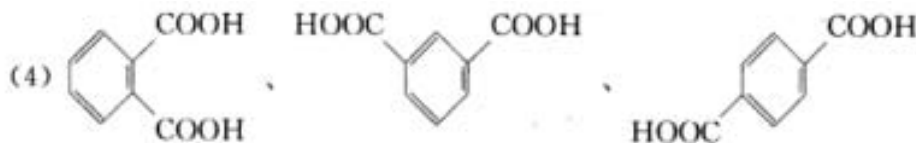
$$n(\text{H})=2n(\text{H}_2\text{O})=0.1200 \text{ mol}$$

$$m(\text{酸中 O})=m(\text{芳酸})-m(\text{C})-m(\text{H})=1.280 \text{ g},$$

$$n(\text{酸中 O})=0.08000 \text{ mol}$$

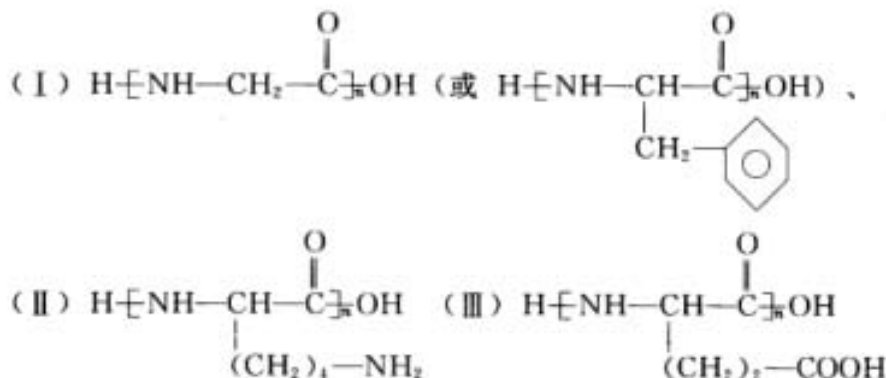
余易求。

答案：(1)0.1600 mol (2)0.1200 mol 0.08000 mol (3)4 : 3 : 2



4.提示：(1)求谷氨酸和赖氨酸个数用构造法。

四种氨基酸，三种类型，每种类型各取一种分别缩聚(构造模型)得：



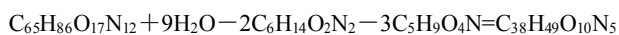
分析三种模型的不同，可以得出如下结论：

a.肽分子中若没有谷氨酸，则O原子数比肽数的2倍多1；肽分子中若没有赖氨酸，则N原子数等于肽数。

b.肽分子中每增加一个谷氨酸就增加两个O原子，每增加一个赖氨酸就增加一个N原子。

那么，肽分子中的赖氨酸数目为： $12-10=2$ ，肽分子中的谷氨酸数目为： $\frac{17-(10+1)}{2}=3$

(2)求甘氨酸和苯丙氨酸个数用残基法：



$\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{O}_{10}\text{N}_5$ 是5个氨基酸的总式，讨论可知1个甘氨酸，4个苯丙氨酸符合题意。

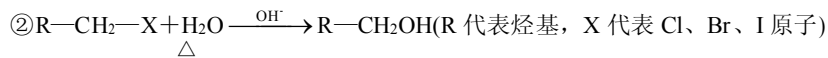
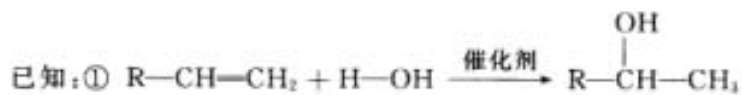
答案：四种氨基酸按题给顺序分别是1、2、3、4个。

难点 37 数据推断题

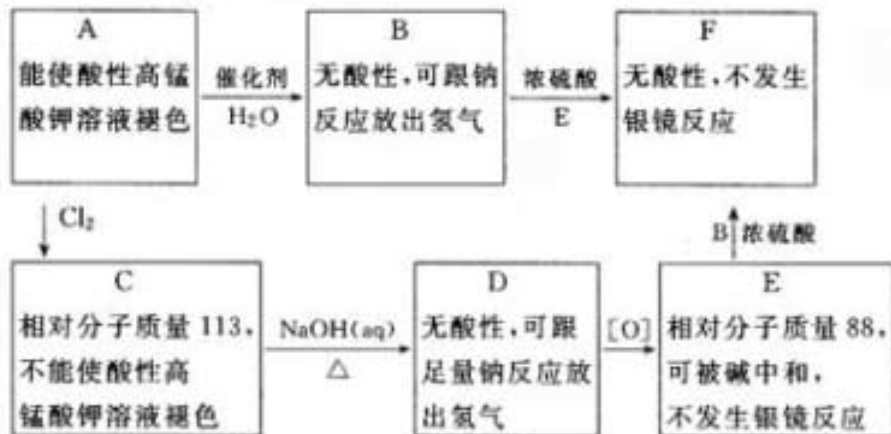
数据推断题是一类较难的有机推断题，因为它需经过计算才能推出结果。

●难点磁场

已知：请试做下列题目，然后自我界定学习本篇是否需要。



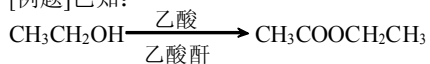
现有含 C、H 或 C、H、O 的化合物 A~F, 有关它们的某些信息, 已注明在下面的方框内。



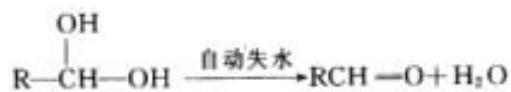
试写出化合物 A、F 的结构简式: _____、_____。

● 案例探究

[例题] 已知:

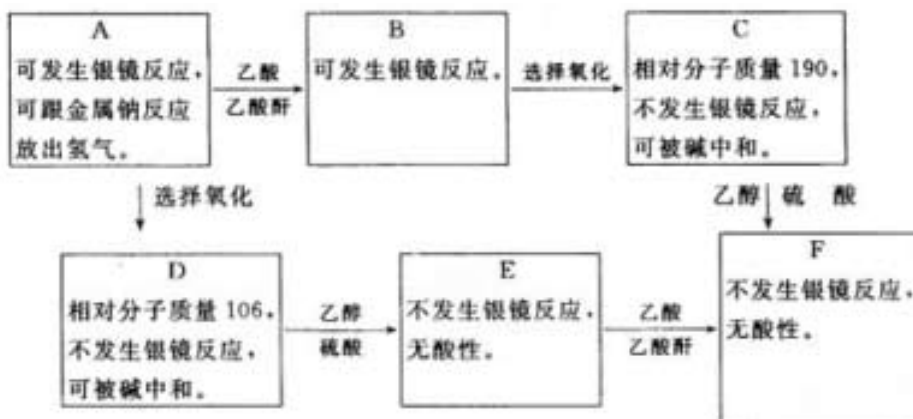


(相对分子质量 46) (相对分子质量 88)



(不稳定, R 代表烃基)

现只含 C、H、O 的化合物 A~F, 有关它们的某些信息, 已注明在下面的方框内。



试确定化合物 A、F 的结构简式：_____、_____。

命题意图：考查学生通过数据的运算确定有机物结构的能力。

知识依托：酯化反应等。

错解分析：不研究题给数据，得不出正确答案。

解题思路：作好数据分析，是解决本题的关键。

从题给信息可以看出，乙醇在乙酸和乙酸酐的作用下生成乙酸乙酯，乙醇羟基上的 H 原子被 CH_3CO 基团取代，相对分子质量增加 42。

A 既可发生银镜反应，又可与乙酸、乙酸酐的混合物发生酯化作用，则 A 中既有醛基，又有羟基。D 是 A 醛基被氧化的产物，C 是 A 羟基酯化后醛基被氧化的产物。由于 C、D 相对分子质量之差 84 正好含 2 个 42，所以 A 分子中必含 2 个羟基，且知(由题给信息)不会连在同一 C 原子上。加之 A 中又含有醛基，所以 A(或 C、D)分子中至少含有 3 个碳原子。而 $\text{CH}_2\text{OHCHOHCOOH}$ 相对分子质量恰为 106，是 D 无疑。

其余可顺次推出。



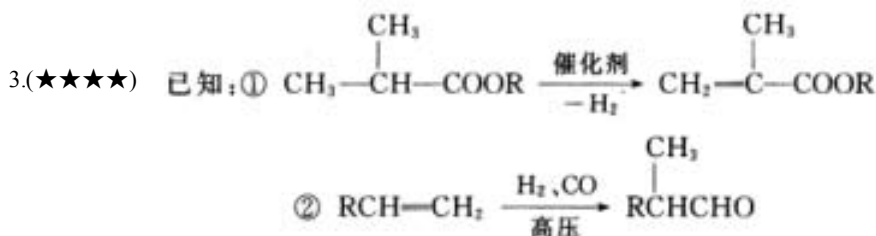
●锦囊妙计

数据推断题解决的关键是做好题给数据的分析，通过对题给出数据的分析确定出关键有机物中某些原子、原子团的结构或某种官能团的个数，其他问题就会迎刃而解。

●歼灭难点训练

1.(★★★)某常见有机物式量为 92，与足量丙酸完全酯化，所得产物的式量是 260。则该常见有机物分子中羟基数为_____ (填数字)，其水溶性为_____ (填“溶解”或“不溶解”)。

2.(★★★★)某液态有机物 A 6.2 g，与足量镁反应生成 H_2 2.24 L(标准状况)；A 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 不反应；在同温同压下测得 A 气体的密度是 CO_2 气体密度的 1.41 倍。A 分子内脱水得 B，分子间脱水得 C，C 分子具有六元环结构。A 氧化得 D，D 氧化得 E，A、E 间脱水得 F，F 相对分子质量大于 10000。试写出下列物质的结构简式：A_____，B_____，C_____，F_____。

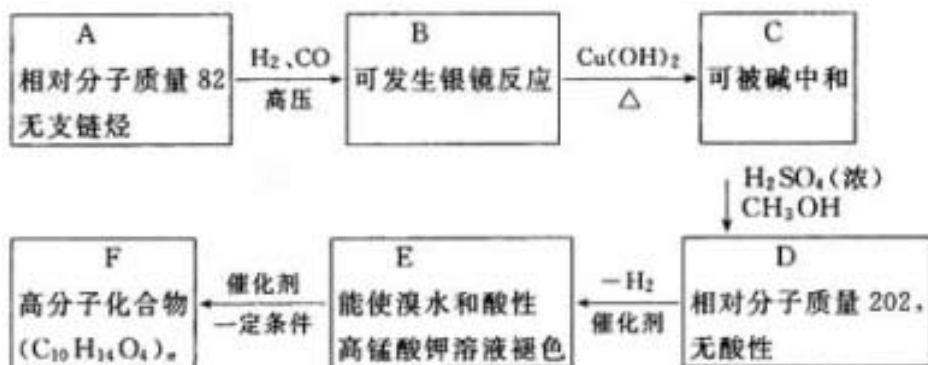


现只有含 C、H、O 的化合物

(相对分子质量 $R+27$)

(相对分子质量 $R+57$)

A~F，有关它们的某些信息如下。



(1) 写出 A、F 的结构简式：A _____、F _____。

(2) 写出 B 与新制 Cu(OH)_2 浊液反应的化学方程式：_____。

4. (★★★★★) A、B 都是芳香族化合物，1 mol A 水解得到 1 mol B 和 1 mol 醋酸。A、B 的相对分子质量都不超过 200，完全燃烧都只生成 CO_2 和 H_2O 。且 B 分子中 C 和 H 元素总的质量百分含量为 65.2% (即质量分数为 0.625)。A 溶液具有酸性，不能使 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 显色。

(1) $M(\text{A}) - M(\text{B}) =$ _____；

(2) 1 个 B 分子中的 O 原子个数是 _____；

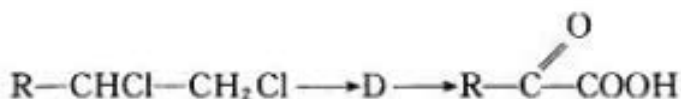
(3) A 的分子式是 _____；

(4) B 可能的三种结构简式分别是 _____、_____、_____。

附：参考答案

难点磁场

提示：由题意，A 中有烯键。若 A 中有 1 个烯键，则 C、E 分别为：

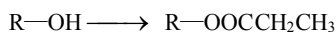


根据题给数据，可求出 R 的式量：15，R 为甲基。



歼灭难点训练

1. 提示：由下式可确定一个羟基与足量丙酸反应的式量变化：



(R+17) (R+73)

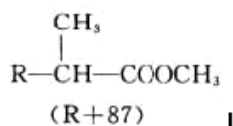
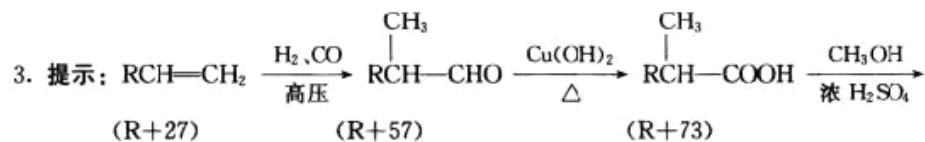
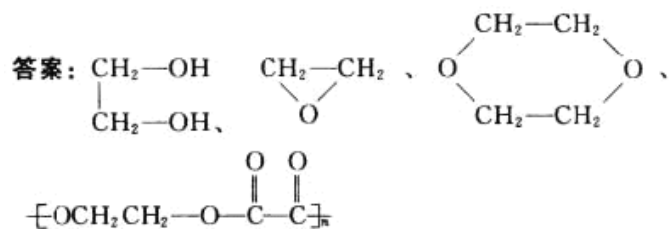
则常见有机物分子中羟基个数为： $\frac{260-92}{73-17}=3$ 。

答案：3 溶解

2. 提示： $M(\text{A})=44.0 \times 1.41=62.0$

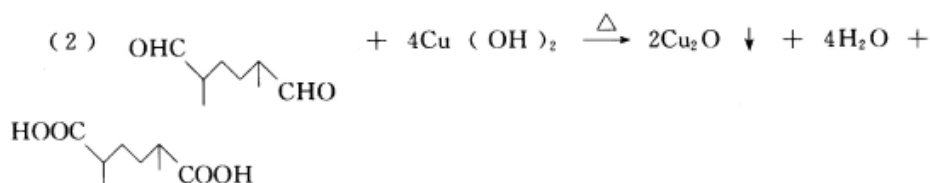
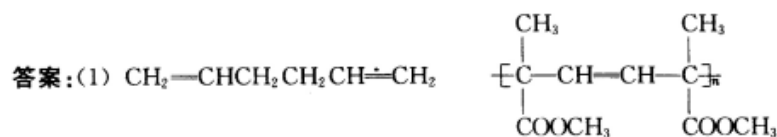
$n(\text{A})=0.10 \text{ mol}$ $n(\text{H}_2)=0.100 \text{ mol}$

A 分子中羟基数为：2，A 分子中去掉 2 个羟基的残基式量为： $62-34=28$ ，恰为 2 个“ CH_2 ”基团，A 为 $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ ，余易推。



$R+87-(R+27)=60$ 而 $M_r(\text{D})-M_r(\text{A})=202-82=120$

可见 A 分子中含有 2 个 C=C 双键; B 分子中含有 2 个醛基, C 分子中含有 2 个羧基, D 分子肯定比 C 分子多 2 个碳原子, 而 B 分子又比 A 分子多 2 个碳原子; 由 F 逆推, 可知 E、D 分子中碳原子数皆为 10, 则 A 分子中碳原子数为 6。烃 A 结构简式为: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 。余易推。



4. 解析: 由题意知: $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{B}$, 根据质量守恒定律得: $M_r(\text{A}) + 18 = 60 + M_r(\text{B})$, $M_r(\text{A}) - M_r(\text{B}) = 60 - 18 = 42$ 。则: $M_r(\text{B}) = M_r(\text{A}) - 42 < 200 - 42 = 158$ 。

由“A 溶液具有酸性, 不能使 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 显色”知, A 分子中有羧基, 那么 B 分子中也有羧基, 且有从 A(醋酸某酯)水解出的羟基, 这样, B 分子中至少有 3 个氧原子。若 B 分子中含有 4 个氧原子, 则 $M_r(\text{B}) = \frac{16 \times 4}{1 - 65.2\%} = 184$, 与 $M_r(\text{B}) < 158$ 矛盾, 于是确认 B 分子中含有 3 个氧原子。则: $M_r(\text{B}) = \frac{16 \times 3}{1 - 65.2\%} = 138$, 结合 B 为芳香族化合物推知: B 为羟基甲酸 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$), 则 A 分子式为: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 。

答案: (1) 42 (2) 3 (3) $C_5H_8O_4$ (4) 