



知识浓缩及延伸 实例解题探究 高考·自主招生·竞赛对接

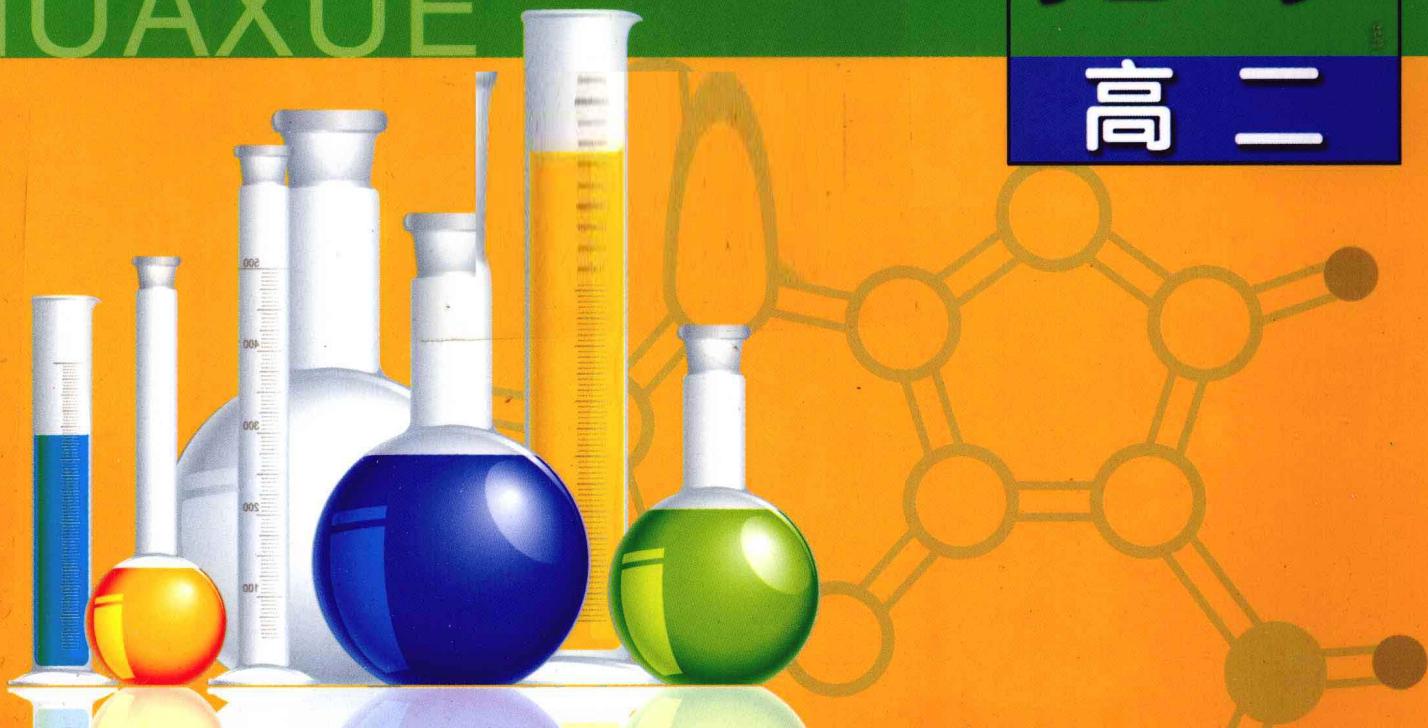


自主招生 奥赛教程

ZIZHU
ZHAOSHENG
AOSAI JIAOCHENG

 浙江教育出版社

HUAXUE



化学
高二

ZIZHU

ZHAOSHENG

AOSAI JIAOCHENG

自主招生 奥赛教程

主编委 林肃浩
陈贵新
杨振华
俞建峰

汪纪苗
陈建荣
周林峰

化学
高二

图书在版编目 (C I P) 数据

自主招生 奥赛教程. 化学. 高二 / 林肃浩主编
-- 杭州 : 浙江教育出版社, 2011.10
ISBN 978-7-5338-9365-1

I. ①自… II. ①林… III. ①中学化学课—高中—教学参考资料 IV. ①G634

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第199556号

责任编辑:赵露丹 邱连根 责任校对:卢 宁
封面设计:韩 波 责任印务:陈 沁

自主招生 奥赛教程 化学 高二
林肃浩 主编

出版发行:浙江教育出版社
(杭州市天目山路 40 号 邮编 310013)

制 作:杭州富春电子印务有限公司
印 刷:富阳市育才印刷有限公司

开 本: 850×1168 1/16
印 张: 37.25
字 数: 999 000
版 次: 2011 年 10 月第 1 版
印 次: 2011 年 10 月第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-5338-9365-1
定 价: 68.00 元

联系电话:0571-85170300-80928
e-mail: zny@zjcb.com 网址: www.zjeph.com

版权所有 · 翻版必究

前 言

随着《国家中长期教育改革和发展规划纲要》的颁布和实施,高等院校招生制度改革力度不断加大,名牌大学自主招生不断向前推进。2011年出现了“北京大学联盟”、“清华大学联盟”、“同济大学联盟”等较大规模的自主招生考试。高考、自主招生考试、学科竞赛是当今高中阶段重要的考试。虽然三种考试要求有所差别,但是在知识与能力要求的很多方面是相通的。其中,以能力立意命题,考查学生的综合知识运用能力和学习潜能的要求渐次增大。为了给学有余力,有更高目标,对化学有兴趣的学生提供学习空间,我们以“激发创新思维,开发学习潜能,培养综合能力”为宗旨,从学生的实际出发,遵循学习规律,重在引导,按照新教材的全部知识和三种考试的要求编写了《自主招生 奥赛教程》丛书。书中既有方法点拨、思维开拓,又有真题分析、针对性的训练。我们相信,它能助你在通向理想大学的道路上取得成功。

本套书分高一、高二,共两册。每本书按知识板块分成若干专题和单元,每一单元设计了下列栏目:

【知识的浓缩及延伸】

根据化学学科知识体系,以及高考、自主招生、竞赛的要求,对本单元知识的重点、热点进行归纳、总结和浓缩,并以教材为生发点,通过对教材的补充、拓展,从知识和能力两个方面,提升、延伸到自主招生和竞赛水平。

【实例解题探究】

每个小单元精选若干个典型实例。设有:

(1)过程探究:重在解题思路分析,探究解题思想方法和解题策略,并对重要知识点的关键处进行点拨,便于学生知其然又知其所以然。

(2)探索规律:总结出解答这类试题的思路、方法和技巧;同时得出规律性、结论性、推论性的东西。

(3)同类变式:给出类题,以便学生举一反三,实战演练。使学生在解完题后有所思考,有所收获。

【高考·自主招生·竞赛对接】

真题欣赏:精选全国和各省、市的高考试题,全国重点名牌大学的自主招生试题,全国和各省、市的竞赛试题,使学生亲身感受这三类试题的命题特点、知识和能力要求。

【创新思维与潜能开发】

精选试题以及自编和改编习题。试题分三部分:夯实基础,以高考水平为主;提升能力,以自主招生和预赛题水平为主;潜能开发,以全国初赛水平为主。这些训练题可满足不同层次学生的需求。选题重在典型性、新颖性和前瞻性,便于学生强化知识,开阔视野,培养综合运用知识解决问题的能力。

本书是由具有丰富竞赛辅导经验的特级和高级教练编写。由于时间仓促,书中定有不少纰漏,请读者批评指正。

编 者

2011年5月

目 录

第八讲 电解质溶液

第一单元 强弱电解质的电离平衡	讲解 1 盐类水解 24
..... 1	讲解 2 盐类水解的应用 26
[知识的浓缩及延伸] 1	[高考·自主招生·竞赛对接] 30
讲解 1 强电解质和弱电解质 1	[创新思维与潜能开发] 31
讲解 2 弱电解质的电离平衡 2	第四单元 沉淀溶解平衡 36
讲解 3 水的电离 5	[知识的浓缩及延伸] 36
讲解 4 酸、碱的定义 5	讲解 1 沉淀溶解平衡 36
[高考·自主招生·竞赛对接] 7	讲解 2 沉淀溶解平衡的应用 38
[创新思维与潜能开发] 8	[高考·自主招生·竞赛对接] 41
第二单元 溶液的酸碱性 12	[创新思维与潜能开发] 42
[知识的浓缩及延伸] 12	第五单元 非水溶剂的反应 49
讲解 1 溶液的酸碱性与 pH 12	[知识的浓缩及延伸] 49
讲解 2 溶液 pH 的计算 13	讲解 1 溶剂体系理论 49
讲解 3 酸碱中和滴定 14	讲解 2 关于超强酸 50
[高考·自主招生·竞赛对接] 17	[高考·自主招生·竞赛对接] 51
[创新思维与潜能开发] 18	[创新思维与潜能开发] 52
第三单元 盐类的水解 24	专题综合练习 55
[知识的浓缩及延伸] 24	

第九讲 有机化合物的结构与性质 烃

第一单元 认识有机化合物 61	[知识的浓缩及延伸] 90
[知识的浓缩及延伸] 61	讲解 1 烷烃 90
讲解 1 有机物中碳原子的成键特点 61	讲解 2 烯烃 92
讲解 2 同分异构体 68	讲解 3 炔烃 95
讲解 3 有机化合物的分类和命名 75	讲解 4 二烯烃 97
[高考·自主招生·竞赛对接] 83	讲解 5 脂环烃 99
[创新思维与潜能开发] 85	讲解 6 芳香烃 101
第二单元 烃 90	[高考·自主招生·竞赛对接] 106
	[创新思维与潜能开发] 108
	专题综合练习 114

第十讲 烃的衍生物

第一单元 卤代烃	119	讲解 1 醛的性质和应用	156
[知识的浓缩及延伸]	119	讲解 2 醛、酮类知识的延伸	160
讲解 1 卤代烃的性质	119	[高考·自主招生·竞赛对接]	164
讲解 2 卤代烃知识的延伸	121	[创新思维与潜能开发]	167
[高考·自主招生·竞赛对接]	125	第四单元 羧酸 酯	176
[创新思维与潜能开发]	126	[知识的浓缩及延伸]	176
第二单元 醇 酚	132	讲解 1 羧酸的性质和应用	176
[知识的浓缩及延伸]	132	讲解 2 羧酸知识的延伸	178
讲解 1 醇的性质	132	讲解 3 酯类的性质	182
讲解 2 醇类知识的延伸	135	讲解 4 酯类知识的延伸	185
讲解 3 酚	141	讲解 5 重要有机物之间的相互转化	187
讲解 4 酚类知识的延伸	143	[高考·自主招生·竞赛对接]	189
[高考·自主招生·竞赛对接]	146	[创新思维与潜能开发]	193
[创新思维与潜能开发]	148	专题综合练习	205
第三单元 醛 酮	156		
[知识的浓缩及延伸]	156		

第十一讲 生命活动的物质基础

第一单元 生命活动的物质基础	212	[创新思维与潜能开发]	232
[知识的浓缩及延伸]	212	第三单元 氨基酸 蛋白质 核酸	238
讲解 1 油脂	212	[知识的浓缩及延伸]	238
讲解 2 油脂的知识延伸	214	讲解 1 氨基酸 蛋白质	238
[高考·自主招生·竞赛对接]	215	讲解 2 氨基酸、蛋白质知识的延伸	240
[创新思维与潜能开发]	218	讲解 3 核酸	242
第二单元 糖类	224	[高考·自主招生·竞赛对接]	243
[知识的浓缩及延伸]	224	[创新思维与潜能开发]	245
讲解 1 糖类及几种重要的糖	224	专题综合练习	256
讲解 2 糖类知识的延伸	227		
[高考·自主招生·竞赛对接]	230		

第十二讲 有机合成、结构测定及其应用

第一单元 有机化合物的合成	264	第二单元 有机化合物结构的测定	292
[知识的浓缩及延伸]	264	[知识的浓缩及延伸]	292
讲解 1 有机合成的一般原则	264	讲解 1 运用化学方法确定有机物结构	292
讲解 2 有机合成的常规方法	266	讲解 2 现代物理实验方法的应用	292
[高考·自主招生·竞赛对接]	277		
[创新思维与潜能开发]	279		

.....	294	讲解 2 合成高分子化合物的主要反应	308
[高考·自主招生·竞赛对接]	299	讲解 3 合成材料	310
[创新思维与潜能开发]	300	[高考·自主招生·竞赛对接]	310
第三单元 合成高分子化合物	306	[创新思维与潜能开发]	312
[知识的浓缩及延伸]	306	专题综合练习	321
讲解 1 高分子化合物的基础知识	306			

第十三讲 实验化学

第一单元 物质的检验与分离	327	讲解 1 定量测定	372
[知识的浓缩及延伸]	327	讲解 2 容量分析	379
讲解 1 物质的分离与提纯	327	讲解 3 氧化还原滴定	387
讲解 2 物质的检验与鉴别	334	讲解 4 配合物滴定	392
[高考·自主招生·竞赛对接]	338	[高考·自主招生·竞赛对接]	394
[创新思维与潜能开发]	341	[创新思维与潜能开发]	398
第二单元 物质性质的探究	348	第四单元 物质的制备与合成	406
[知识的浓缩及延伸]	348	[知识的浓缩及延伸]	406
讲解 1 物质性质的探究	348	讲解 1 物质的制备与合成实验方案设计	406
讲解 2 反应规律的认识	356	讲解 2 化学实验方案的设计及评价	413
讲解 3 化学反应条件的控制	359	[高考·自主招生·竞赛对接]	424
[高考·自主招生·竞赛对接]	363	[创新思维与潜能开发]	427
[创新思维与潜能开发]	364	专题综合练习	435
第三单元 物质的定量分析	372			
[知识的浓缩及延伸]	372			

省高中学生化学竞赛模拟试题(一)	443
省高中学生化学竞赛模拟试题(二)	451
省高中学生化学竞赛模拟试题(三)	460
全国高中化学竞赛(省级赛区)模拟试题(一)	467
全国高中化学竞赛(省级赛区)模拟试题(二)	474
全国高中化学竞赛(省级赛区)模拟试题(三)	480

习题解析与参考答案

第八讲

电解质溶液

第一单元 强弱电解质的电离平衡

知识的浓缩及延伸

讲解 1 强电解质和弱电解质

1. 电解质与非电解质。

(1) 电解质:在水溶液里或熔融状态下能导电的化合物。

(2) 非电解质:在水溶液里和熔融状态下都不能导电的化合物。

2. 强电解质和弱电解质。

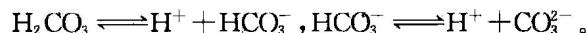
(1) 强电解质:在水溶液里能够完全电离的电解质,如强酸、强碱、大多数盐等。

(2) 弱电解质:在水溶液里部分电离的电解质,如弱酸、弱碱、少部分盐及 H_2O 等。

3. 电离方程式的书写。

(1) 强电解质用“ \equiv ”,弱电解质用“ \rightleftharpoons ”。

(2) 多元弱酸分步电离,且第一步电离程度远远大于第二步,如碳酸的电离方程式:



(3) 多元弱碱电离方程式一步写成,如氢氧化铁的电离方程式: $\text{Fe(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$ 。

实例 1 为了证明一水合氨($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)是弱电解质,常温下,甲、乙、丙三人分别选用下列试剂进行实验:0.010 mol·L⁻¹ 氨水、0.1 mol·L⁻¹ NH_4Cl 溶液、 NH_4Cl 晶体、酚酞试剂、pH 试纸、蒸馏水。

(1) 甲用 pH 试纸测出 0.010 mol·L⁻¹ 氨水的 pH 为 10,则认定一水合氨是弱电解质。你认为这一方法是否正确? _____(填“是”或“否”)。说明理由:_____。

(2) 乙取出 10 mL 0.010 mol·L⁻¹ 氨水,用 pH 试纸测出其 pH=a,然后用蒸馏水稀释至 1 000 mL,再用 pH 试纸测出其 pH 为 b,若要确认 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱电解质,则 a、b 值应满足的关系是 _____(用等式或不等式表示)。

(3) 丙取出 10 mL 0.010 mol·L⁻¹ 氨水,滴入 2 滴酚酞溶液,显粉红色,再加入 NH_4Cl 晶体少量,颜色变 _____(填“深”或“浅”)。你认为这一方法能否证明 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱电解质? _____(填“能”或“不能”)。说明原因:_____。

(4) 请你根据所提供的试剂,再提出一个合理又简便的方案证明 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱电解质:_____。

过程探究 (1) 0.010 mol·L⁻¹ 氨水的 pH 为 10,则其 $c(\text{OH}^-)$ 为 10^{-4} mol·L⁻¹,说明 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 部分电离,是弱电解质,若是强电解质,pH 应至少为 12。

(2) 若 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱电解质,则存在电离平衡,稀释 pH=a 的氨水 10² 倍,则其 pH 变

学习札记

化小于2。

(3) 向滴有酚酞的氨水中加NH₄Cl晶体,使溶液颜色变浅,有两种可能,一是NH₄Cl在水溶液中水解显酸性,使溶液pH降低;二是NH₄Cl电离出的NH₄⁺影响NH₃·H₂O的电离平衡使之左移,溶液pH降低。两者都证明NH₃·H₂O是弱电解质。

(4) 可利用NH₄⁺的水解来证明,即强酸的铵盐显酸性,也可以测相同条件下,NH₃·H₂O溶液和NaOH溶液的导电性来证明,设计两方案中的一个即可。

答案 (1) 是 若是强电解质,则0.010 mol·L⁻¹氨水溶液中c(OH⁻)应至少为0.010 mol·L⁻¹,即pH至少要12 (2) a-2<b<a (3) 浅 能 因为0.010 mol·L⁻¹氨水(滴有酚酞)中加入氯化铵晶体后颜色变浅,有两种可能:一是氯化铵在水溶液中水解显酸性,晶体加入氨水中后使溶液的pH降低;二是NH₄⁺使NH₃·H₂O的电离平衡NH₃·H₂O \rightleftharpoons NH₄⁺+OH⁻逆向移动,从而使溶液的pH降低。两种情况均证明了NH₃·H₂O是弱电解质 (4) 取一张pH试纸,用玻璃棒蘸取0.1 mol·L⁻¹ NH₄Cl溶液,滴在pH试纸上,显色后跟标准比色卡比较测出pH,pH<7(方案合理即可)

探索规律 解这类题目的关键是:明确概念,知道弱电解质是微弱电离的,存在电离平衡,在外界作用下平衡能移动(遵循“勒夏特列原理”)。

同类变式 下列说法不正确的是()

- ①BaSO₄放入水中不能导电,所以BaSO₄是非电解质
- ②氨溶于水得到的氨水能导电,所以氨水是电解质
- ③固态共价化合物不导电,熔融态的共价化合物可以导电
- ④固态的离子化合物不导电,熔融态的离子化合物也不导电
- ⑤强电解质溶液的导电能力一定比弱电解质溶液的导电能力强

A. ①④ B. ①④⑤ C. ①②③④ D. ①②③④⑤

解析 BaSO₄属于难溶性电解质,但溶解的那部分完全电离。NH₃·H₂O是电解质,氨水是电解质溶液,熔融的共价化合物,因没有离子生成,故不能导电,而熔融态的离子化合物存在自由移动的离子,能导电。相同条件下,强电解质的导电能力一定比弱电解质的导电能力强。

答案 D

讲解2 弱电解质的电离平衡

1. 电离平衡状态。

一定温度下,在水溶液中弱电解质分子电离成离子的速率与离子结合成弱电解质分子的速率相等,溶液中各分子和离子的浓度都不发生变化时,称为达到电离平衡状态。但是,若改变外界条件,如浓度、温度等,电离平衡将发生移动。另外,电离过程是吸热过程。

2. 电离平衡的特征。

- (1) 动:弱电解质的电离平衡是一动态平衡。
- (2) 等:v(分子化)=v(离子化)。
- (3) 定:条件一定时,溶液中各种粒子的浓度保持不变。
- (4) 变:外界条件发生变化时,电离平衡也要发生变化。

3. 外界条件对电离平衡的影响。

- (1) 浓度:增大浓度,电离平衡向右移动,但溶质分子的电离程度反而减小。
- (2) 温度:弱电解质的电离一般是吸热过程。升高温度,电离平衡向右移动,电离程度增大。

学习札记

(3) 其他因素:如同离子效应。

以 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ 为例:

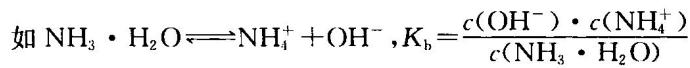
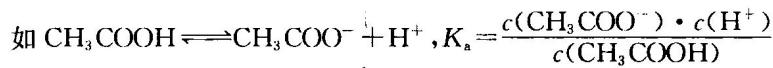
变化 项目	措 施	加水	加热	加入固体 NaOH	加入无水 CH_3COONa	通入 HCl 气体	加入等浓度 CH_3COOH 溶液
平衡移动	向右	向右	向右	向左	向左	不变	
电离程度	增大	增大	增大	减小	减小	不变	
H^+ 的物质的量	增大	增大	减小	减小	增大	增大	
H^+ 的浓度	减小	增大	减小	减小	增大	不变	
pH	增大	减小	增大	增大	减小	不变	
溶液导电性	减弱	增强	增强	增强	增强	不变	

4. 电离平衡常数。

(1) 概念:

在一定温度下,当弱电解质在水溶液里达到电离平衡时,弱电解质电离出的各离子的浓度的乘积与未电离的电解质分子浓度的比值是一个常数,称为电离平衡常数,通常用 K_a 表示弱酸的电离平衡常数, K_b 表示弱碱的电离平衡常数。

(2) 表达式(以醋酸和氨水的电离平衡为例):



相同温度下,弱酸或弱碱的电离平衡常数越小,则它们的电离程度越小,酸性或碱性越弱,反之则越强。

(3) 影响因素:

电离平衡常数与浓度关系不大,受温度影响,温度越高,电离常数越大。

5. 电离度。

电离度(α)等于平衡时已电离的电解质分子数除以溶液中原有电解质分子总数,类似于化学平衡中转化率的概念。而在同一溶液中,分子数比等于它们的物质的量浓度之比,因此,弱电解质的电离度(α)可表示为:

$$\alpha = \frac{\text{已电离的弱电解质浓度}}{\text{弱电解质的初始浓度}} \times 100\%$$

通常,电解质溶液的浓度越大,电离度越小,反之则越大;温度越高,电离度越大,反之则越小。

实例 2 (2010 年浙江省高考题)已知:

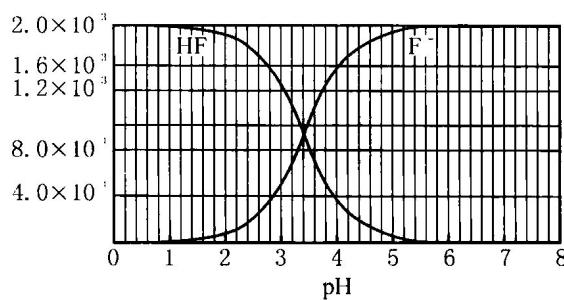
①25℃时弱电解质电离平衡常数: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_a(\text{HSCN}) = 0.13$; 难溶电解质的溶度积常数: $K_{sp}(\text{CaF}_2) = 1.5 \times 10^{-10}$ 。

②25℃时, $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氟酸中,调节溶液 pH(忽略体积变化),得到 $c(\text{HF})$ 、 $c(\text{F}^-)$ 与溶液 pH 的变化关系,如图甲所示:

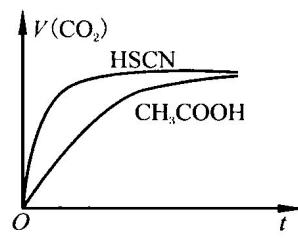
请根据以下信息回答下列问题:

(1) 25℃时,将 20 mL 0.10 mol · L⁻¹ CH₃COOH 溶液和 20 mL 0.10 mol · L⁻¹ HSCN 溶液分别与 20 mL 0.10 mol · L⁻¹ NaHCO₃ 溶液混合,实验测得产生的气体体积(V)随时间(t)变化的示意图为图乙所示。

学习札记



甲



乙

反应初始阶段,两种溶液产生 CO_2 气体的速率存在明显差异的原因是_____;反应结束后所得两溶液中, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ _____ (填“>”、“<”或“=”) $c(\text{SCN}^-)$ 。

(2) 25℃时, HF电离平衡常数的数值 $K_a \approx$ _____;列式并说明得出该常数的理由:

过程探究 (1) 当起始条件相同时,因两种酸的电离度不同,导致溶液中起始反应时 H^+ 浓度不同,从而导致反应速率不同。反应结束后,溶质为 CH_3COONa 和 NaSCN ,因 CH_3COOH 酸性弱于 HSCN ,故 CH_3COONa 水解程度大, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) < c(\text{SCN}^-)$ 。

(2) HF电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})} = 3.5 \times 10^{-4}$,其中 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{F}^-)$ 、 $c(\text{HF})$ 都是电离达到平衡时的浓度,选择中间段图象求解。根据图象:pH=3.5时, $c(\text{H}^+) = 10^{-3.5}$, $c(\text{F}^-) = c(\text{HF})$, $K_a = 3.5 \times 10^{-4}$,即pH=p K_a 。当然,该题用其他合适数据处理也可以。

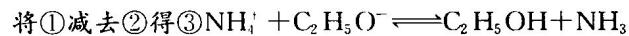
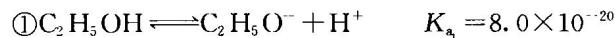
答案 (1) HSCN酸性比 CH_3COOH 强, $c(\text{H}^+)$ 较大,故其溶液与 NaHCO_3 溶液的反应速率较快 < (2) $10^{-3.5}$ 或 3.5×10^{-4} 两曲线的交点处, $c(\text{F}^-) = c(\text{HF})$, $K_a = c(\text{H}^+) = 10^{-3.5}$

探索规律 要正确理解电离常数的概念,并能根据图象找到合适的数据解决问题。

同类变式 10 mL 0.20 mol·L⁻¹ NH_4^+ 的(绝对)乙醇溶液和10 mL 0.20 mol·L⁻¹ $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 的(绝对)乙醇溶液混合。求所得溶液(20 mL)中 NH_4^+ 的浓度。

附:(绝对)乙醇的电离平衡常数 $K = 8.0 \times 10^{-20}$, NH_4^+ 的电离平衡常数 $K_a = 1.0 \times 10^{-10}$ 。

解析 在以上溶液中存在着以下两个平衡:



根据多重平衡规则,用②减去①得总反应时,总反应的 $K_{\text{总}} = \frac{K_a}{K_a}$,所以上述③平衡的 $K_{\text{总}} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{8.0 \times 10^{-20}} = 1.25 \times 10^9$ 。

混合后起始浓度 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,设平衡时 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-) = c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则平衡时 $c(\text{NH}_3) = (0.1 - c) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$K_{\text{总}} = 1.25 \times 10^9 = \frac{0.1 - c}{c^2}$$

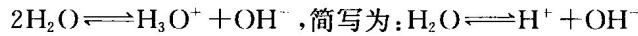
解得 $c = 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

答案 $c = 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

学习札记

讲解 3 水的电离

水按下式电离：



$$\text{水的电离平衡常数可表示为: } K = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

在一定温度下,纯水或稀溶液中 $c(\text{H}_2\text{O})$ 可视为一定值,因此有:

$$K_w = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

K_w 称为水的离子积常数,简称为水的离子积。在 25℃时,它的值为 1.0×10^{-14} 。

由于水的电离过程是一个吸热过程,因此水的离子积 K_w 随温度升高而增大。如在 100℃时, K_w 为 5.5×10^{-13} 。

实例 3 下列公式中,能用来精确地计算任意浓度 [$c(\text{HCl})$] 的 HCl 水溶液中氢离子浓度 [$c(\text{H}^+)$] 的是 (K_w 为水的离子积常数)()

A. $c(\text{H}^+) = c(\text{HCl})$

B. $c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) + \frac{K_w}{c(\text{HCl})}$

C. $c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) + K_w$

D. $c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) - \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$

过程探究 溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 应为盐酸电离出来的 $c(\text{H}^+)_1$ 与水电离的 $c(\text{H}^+)_2$ 之和。盐酸是强酸,所以 $c(\text{H}^+)_1 = c(\text{HCl})$; 水总是等量电离出 H^+ 与 OH^- ,其电离所得的 $c(\text{H}^+)_2 = c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{HCl})}$,故选答案 B。

答案 B

探索规律 酸溶液中的 H^+ 来自于酸和水,同理,碱溶液中的 OH^- 来自于碱和水,在作精确计算时要考虑到这一点。

同类变式 一定温度下,用水稀释 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀氨水,若用 K_w 表示水的离子积, α 表示氨水的电离度,下列数值随水量增加而增大的是()

A. $c\alpha$

B. $\frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$

C. $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$

D. $\frac{K_w}{\alpha}$

解析 随着水的稀释,溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小并趋向近 10^{-7} 。因此 A 选项中的 $c\alpha = c(\text{OH}^-)$ 减小; α 增大而 K_w 不变,故 D 选项减小,B 选项增大; C 选项中的 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$ 增大。故选 B、C。

答案 B、C

讲解 4 酸、碱的定义

1. 酸碱电离理论。

1887 年,瑞典科学家阿伦尼乌斯提出了他的酸碱电离理论:凡是在水溶液中电离产生的全部阳离子都是 H^+ 的物质叫酸,电离产生的全部阴离子都是 OH^- 的物质叫碱,酸碱反应的实质是 H^+ 与 OH^- 结合生成水的反应。酸碱电离理论提高了人们对酸碱本质的认识,对化学的发展起到了很大的作用,至今仍在普遍使用。但这个理论也有缺陷,如 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 等的水溶液也显碱性,可作为碱与酸发生中和反应;气态的氨与氯化氢也能发生中和反应,但无水生成;又如氨的水溶液呈碱性,曾被错误地认为是 NH_3 与 H_2O 先生成 NH_4OH 分子,然后电离出 OH^- 等。阿伦尼乌斯的电离理论无法解释这些事实。

学习札记

2. 酸碱质子理论。

质子理论认为：凡能给出质子(H^+)的物质都是酸；凡能接受质子的物质都是碱。如 HCl 、 NH_4^+ 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 等都是酸，因为它们能给出质子； CN^- 、 NH_3 、 HSO_4^- 、 CO_3^{2-} 都是碱，因为它们能接受质子。酸碱质子理论中的酸、碱不限于电中性的分子，也可以是带电的阴阳离子。若某物质既能给出质子，又能接受质子，则它既是酸也是碱，可称为酸碱两性物质，如 HCO_3^- 等，通常称为酸式酸根离子。

3. 酸碱共轭关系。

按照质子理论，酸碱不是孤立的，它们通过质子相互联系，质子酸释放质子转化为它的共轭碱，质子碱得到质子转化为它的共轭酸。这种关系称为酸碱共轭关系，可用通式表示为：酸 \rightleftharpoons 碱+质子，此式中的酸碱称为共轭酸碱对。例如 NH_3 是 NH_4^+ 的共轭碱，反之， NH_4^+ 是 NH_3 的共轭酸。又如，对于酸碱两性物质， HCO_3^- 的共轭酸是 H_2CO_3 ， HCO_3^- 的共轭碱是 CO_3^{2-} 。换言之， H_2CO_3 和 HCO_3^- 是一对共轭酸碱， HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 是另一对共轭酸碱。

4. 酸碱电子理论。

在质子理论提出的同年，美国物理化学家路易斯在上述酸碱理论的基础上，结合酸碱的电子结构，提出了酸碱电子理论。该理论认为：凡是能够接受电子对的物质称为酸，凡是能够给出电子对的物质称为碱。酸碱反应的实质是配位键的形成并生成酸碱配合物。如 H^+ 、 BF_3 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等都是路易斯酸。

实例 4 酸碱质子理论认为，酸给出质子后变碱，碱接受质子后成酸，酸 \rightleftharpoons 碱+质子，此式中右边的碱是左边的酸的共轭碱，左边的酸是右边的碱的共轭酸；既能给出质子又能接受质子的物质为两性物质，酸碱中和反应的实质是质子的传递反应。超酸是指酸性比普通无机酸强 $10^6\sim 10^{10}$ 倍的酸。魔酸($HSO_3F \cdot SbF_5$)是已知最强的超酸，它是一种很好的溶剂，许多物质(如 H_2SO_4)在魔酸中可获得质子(即质子化)。

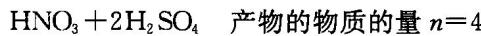
- (1) NH_3 的共轭酸是()
A. NH_4^+ B. NH_2^- C. $HCONH_2$ D. $-NH_2$
- (2) 下列物质中，不具有两性的是()
A. NH_3 B. $NaHCO_3$ C. H_2O D. Na_3PO_4
- (3) 下列各组物质在一定条件下发生的反应不属于中和反应的是()
A. $NH_3 + H_2O$ B. $NaHCO_3 + HCl$
C. $H_2 + CuO$ D. $(NH_4)_2S + NaOH$ (产生气体)
- (4) 下列有关 H_2SO_4 溶于魔酸中所表现出的性质的叙述正确的是()
A. 表现出强酸性 B. 表现出弱酸性
C. 表现出碱性 D. 1 mol H_2SO_4 可电离出 2 mol H^+

过程探究 由共轭酸碱的定义：质子酸释放质子转化为它的共轭碱，质子碱得到质子转化为它的共轭酸，可知， NH_3 的共轭酸是 NH_4^+ ； Na_3PO_4 能接受质子但不能给出质子，所以它是碱而不是酸，即不具有两性； H_2 还原 CuO 的反应没有质子转移，所以它不是中和反应；由题意， H_2SO_4 在魔酸($HSO_3F \cdot SbF_5$)中可获得质子(即质子化)，可知它应是一种碱。

答案 (1) A (2) D (3) C (4) C

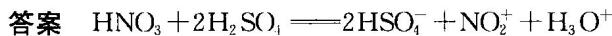
探索规律 解答本题的关键是了解共轭酸碱的概念，弄清质子传递的方向及产物，并能确定何者是酸，何者是碱。

同类变式 已知在硫酸中硝酸是一种弱碱，试根据下列酸碱平衡产物(离子)的物质的量(n)，写出配平的化学方程式。



学习札记

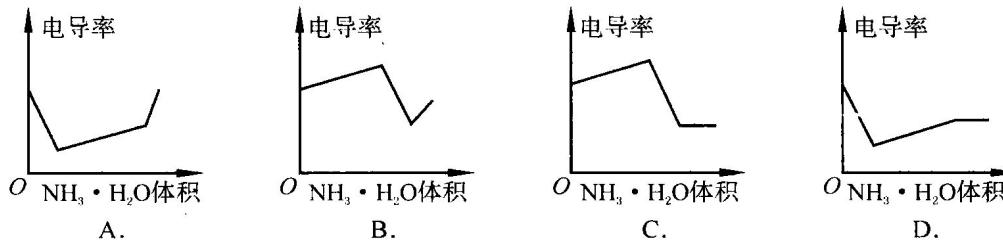
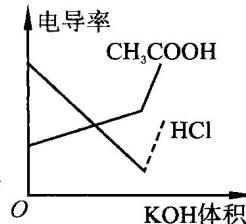
解析 由题意可知,浓硫酸提供 H^+ ,当然它自身变为 HSO_4^- 的可能性最大, HNO_3 中的 OH^- 结合 H^+ 生成水;再根据酸碱平衡产物(离子)的物质的量($n=4$),可知生成的应该是 H_3O^+ 。



• 高考·自主招生·竞赛对战 •

◆ 真题欣赏 ◆

实例 1 (2008 年广东省高考题)电导率是衡量电解质溶液导电能力大小的物理量,根据溶液电导率变化可以确定滴定反应的终点。如图是用 KOH 溶液分别滴定 HCl 溶液和 CH_3COOH 溶液的滴定曲线示意图。下列示意图中,能正确表示用 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液滴定 HCl 和 CH_3COOH 混合溶液的滴定曲线的是()



解析 HCl 为强电解质, CH_3COOH 为弱电解质,滴加的 $NH_3 \cdot H_2O$ 弱电解质先与 HCl 反应,生成同样为强电解质的 NH_4Cl ,但溶液体积不断增大,溶液中离子浓度不断减小,所以电导率开始下降;当 HCl 被中和完全后,加入的 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液继续与 CH_3COOH 弱电解质反应,生成强电解质 CH_3COONH_4 ,所以电导率逐渐增大;HCl 与 CH_3COOH 均反应完全后,继续滴加 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液,溶液中离子浓度变化不大,此后溶液电导率变化不大。

答案 D

实例 2 (2002 年浙江省竞赛题)将一小包碳酸铜粉末分成两等份,向一份中加入过量的 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸,另一份中加入过量的 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸,保持其他条件相同。有关这两个反应,下列各项中,不相同的是()

- | | |
|-------------|---------------|
| A. 释放的气体的体积 | B. 溶解的碳酸铜的质量 |
| C. 所得溶液的颜色 | D. 所得溶液的氢离子浓度 |

解析 碳酸铜与过量盐酸或醋酸反应,碳酸铜完全反应,应该放出等量的 CO_2 气体并生成等量的铜离子,当然溶液的颜色也相同。由于盐酸是强酸,而醋酸是弱酸,所以最后溶液中两者的氢离子浓度不相同。

答案 D

实例 3 (2006 年复旦大学自主招生题)已知 H_2CO_3 的二级电离平衡常数为 $K_2, a\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $NaHCO_3$ 溶液($pH=8.3$)中 CO_3^{2-} 的浓度约为()

- | | |
|--|---|
| A. $10^{-8.3}aK_2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | B. $10^{8.3}aK_2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| C. $\frac{10^{-8.3}a}{K_2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | D. $\frac{10^{8.3}a}{K_2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |

解析 $K_2 = \frac{c(H^+)c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)}$, 所以 $c(CO_3^{2-}) = \frac{K_2 c(HCO_3^-)}{c(H^+)} = 10^{8.3}aK_2(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

答案 B

学习札记

• 创新思维与潜能开发 •

◆ 夯实基础 ◆

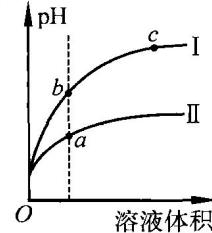
1. 25℃时,0.1 mol·L⁻¹的HNO₂、HCOOH、HCN、H₂CO₃的溶液,它们的电离平衡常数分别是 4.6×10^{-4} 、 1.8×10^{-4} 、 4.9×10^{-10} 、 $K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ 和 $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$,其中c(H⁺)最小的是()
A. HNO₂ B. HCOOH C. HCN D. H₂CO₃
2. 某浓度的氨水中存在下列平衡: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 。若要增大NH₄⁺离子浓度,而不增大OH⁻离子浓度,应采取的措施是()
A. 适当升高温度 B. 加入NH₄Cl晶体
C. 通入NH₃ D. 加入少量盐酸
3. 下列四种溶液:①1 mol·L⁻¹的盐酸;②0.1 mol·L⁻¹的盐酸;③0.01 mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液;④0.001 mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液。由水电离出的c(H⁺)之比依次为()
A. 0:1:12:11 B. 14:13:12:11
C. 14:13:2:3 D. 1:10:100:1000
4. 欲使0.1 mol·L⁻¹的NaHCO₃溶液中c(H⁺)、c(CO₃²⁻)、c(HCO₃⁻)都减小,可采取的方法是()
A. 通入二氧化碳气体 B. 加入氢氧化钠固体
C. 通入氯化氢气体 D. 加入饱和石灰水
5. 实验表明,液态时,纯硫酸的导电性强于水。已知液态电解质都能像水那样自身电离而建立电离平衡(即像H₂O+H₂O \rightleftharpoons H₃O⁺+OH⁻那样),且在一定温度下都有各自的离子积常数。在25℃时,纯硫酸的离子积常数K和水的离子积常数K_w关系为()
A. K>K_w B. K=K_w C. K<K_w D. 无法比较
6. 在下述条件下,一定能大量共存的离子组是()
A. 无色透明的水溶液中:K⁺、Mg²⁺、I⁻、MnO₄⁻
B. pH=1的NaNO₃水溶液中:NH₄⁺、Fe²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻
C. c(HCO₃⁻)=0.1 mol·L⁻¹的溶液中:Na⁺、K⁺、CO₃²⁻、Br⁻
D. 由水电离产生的c(OH⁻)=1×10⁻¹⁴ mol·L⁻¹的溶液中:H⁺、Al³⁺、Cl⁻、NO₃⁻
7. 常温下,某溶液中由水电离的c(H⁺)·c(OH⁻)=1×10⁻²⁴ mol·L⁻¹,在这种溶液里,一定能大量共存的离子组是()
A. K⁺、Na⁺、NO₃⁻、Cl⁻ B. Na⁺、Fe²⁺、MnO₄⁻、Br⁻
C. NH₄⁺、CH₃COO⁻、SO₄²⁻、K⁺ D. Al³⁺、Na⁺、NO₃⁻、CO₃²⁻
8. (2005年浙江省竞赛题)常温时,以下4种溶液的pH最小的是()
A. 0.01 mol·L⁻¹醋酸
B. 0.02 mol·L⁻¹醋酸与0.02 mol·L⁻¹NaOH溶液等体积混合而成的溶液
C. 0.03 mol·L⁻¹醋酸与0.01 mol·L⁻¹NaOH溶液等体积混合而成的溶液
D. pH=2的盐酸与pH=12的NaOH溶液等体积混合而成的溶液
9. 分别在c(H⁺)=0.1 mol·L⁻¹的酸溶液和c(OH⁻)=0.1 mol·L⁻¹的NaOH溶液中加足量的铝粉,放出氢气的量是前者多,其原因可能是()
A. 两溶液的体积相同,但酸是多元强酸

学习札记

- B. 两溶液的体积相同,但酸是弱酸
 C. 酸溶液的体积比氢氧化钠溶液的体积大
 D. 酸是强酸,且酸溶液的浓度比 NaOH 溶液的浓度大
10. 用下列方法测定空气中污染物的含量:将一定体积的空气通入吸收剂,并测定其导电的变化。如测定 H₂S 的含量,若用 CuSO₄ 溶液吸收,可测定很大浓度范围内 H₂S 的含量,但导电变化不大;若用浓溴水吸收,仅限于测定低浓度范围内 H₂S 的含量,但有很高的灵敏度。现要在兼顾吸收容量与灵敏度的情况下测定空气中 Cl₂ 的含量,下列物质中,可选用的吸收剂是()
 A. Na₂SO₃ 溶液 B. HI 溶液 C. NaOH 溶液 D. H₂O
11. c(H⁺)相同的醋酸与盐酸,分别用蒸馏水稀释到原体积的 m 倍和 n 倍,稀释后两溶液的 c(H⁺)仍相同,则 m 与 n 的关系是()
 A. m>n B. m=n C. m<n D. 不能确定
12. 同温度下的两种稀氨水 A 和 B,A 溶液的浓度是 c mol·L⁻¹,电离度为 α₁;B 溶液中 c(NH₄⁺)为 c mol·L⁻¹,电离度为 α₂。下列判断正确的是()
 A. A 溶液中 c(OH⁻)是 B 溶液中 c(OH⁻)的 α₁ 倍
 B. α₁<α₂
 C. B 溶液物质的量浓度可表示为 $\frac{c}{\alpha_2}$ mol·L⁻¹
 D. A 溶液的 pH 大于 B 溶液的 pH

◆ 提升能力 ◆

13. (2009 年山东省高考题)某温度下,相同 pH 的盐酸和醋酸分别稀释过程中,pH 随溶液体积变化的曲线如右图所示。据图判断下列说法正确的是()
 A. II 为盐酸稀释时 pH 变化曲线
 B. b 点溶液的导电性比 c 点溶液的导电性强
 C. a 点 K_a 的数值比 c 点 K_a 的数值大
 D. b 点酸的总浓度大于 a 点酸的总浓度
14. 1960 年的圣诞节前,在欧拉(1994 年诺贝尔化学奖获得者)的实验室里,一名研究人员将一支快要燃尽的蜡烛头扔进一个装有化合物 SbF₅·HSO₃F 溶液的容器里,结果蜡烛很快溶解了,用核磁共振仪研究发现,其中有叔丁基碳正离子(CH₃)₃C⁺生成。此研究结果表明化合物 SbF₅·HSO₃F 具有()
 A. 超强氧化性 B. 超强酸性 C. 超强还原性 D. 超强碱性
15. 液氨溶解碱金属后成为蓝色的导电能力很强的溶液,其颜色被认为是电子的氨合 e(NH₃)_n⁻ 引起的。若放置一会,蓝色渐褪去;蒸发褪色后的溶液可以得到白色的氨基钠(NaNH₂),反应为:2Na+2NH₃→2NaNH₂+H₂↑。下列说法不正确的是()
 A. 溶液褪色的速度与氢气逸出的速度相对应
 B. 液氨中有如下电离:2NH₃↔NH₄⁺+NH₂⁻
 C. 液氨是一种非电解质,在水中才能电离
 D. 碱金属的液氨溶液是强还原剂
16. 弱酸在一定温度下达到电离平衡时,各微粒的浓度存在一种定量的关系。若 25℃ 时有 HA↔H⁺+A⁻,则 $K=\frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$,式中 K 是电离平衡常数,只与温度有关,各微



学习札记

粒浓度为达到平衡时的浓度。下表是几种常见弱酸的电离平衡常数(25℃)。

酸	电离方程式	电离平衡常数
CH ₃ COOH	CH ₃ COOH ⇌ CH ₃ COO ⁻ + H ⁺	1.76 × 10 ⁻⁵
H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₃ ⇌ H ⁺ + HCO ₃ ⁻ HCO ₃ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO ₃ ²⁻	K ₁ = 4.31 × 10 ⁻⁷ K ₂ = 5.61 × 10 ⁻¹¹
H ₂ S	H ₂ S ⇌ H ⁺ + HS ⁻ HS ⁻ ⇌ H ⁺ + S ²⁻	K ₁ = 9.1 × 10 ⁻⁸ K ₂ = 1.1 × 10 ⁻¹²
H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ ⇌ H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻ H ₂ PO ₄ ⁻ ⇌ H ⁺ + HPO ₄ ²⁻ HPO ₄ ²⁻ ⇌ H ⁺ + PO ₄ ³⁻	K ₁ = 7.52 × 10 ⁻³ K ₂ = 6.23 × 10 ⁻⁸ K ₃ = 2.20 × 10 ⁻¹³

回答下列问题：

- (1) K 值只与温度有关,当温度升高时,K 值_____ (填“增大”、“减小”或“不变”)。
- (2) 在温度相同时,各弱酸的 K 值不同,那么 K 值的大小与酸性相对强弱的关系是_____。
- (3) 若把 CH₃COOH、H₂CO₃、HCO₃⁻、H₂S、HS⁻、H₃PO₄、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻ 都看做酸,其中酸性最强的是_____,最弱的是_____。
- (4) 多元弱酸是分步电离的,每一步都有相应的电离平衡常数。对于同一种多元弱酸的 K₁、K₂、K₃ 之间存在着数量上的规律,此规律是_____;产生此规律的原因是_____。
- (5) 电离平衡常数是用实验方法测定出来的,现在已经测得 25℃ 时,c mol · L⁻¹ 的 CH₃COOH 的电离度为 α。试表示该温度下醋酸的电离平衡常数 K =_____。

17. 美国化学家路易斯提出的酸碱电子理论认为:凡能接受电子对的物质称为酸(如 H⁺),能接受几对电子对则称为几元酸;凡能给出电子对的物质称为碱(如 NH₃)。N₂H₄ 称为联氨,由 NH₃ 中的一个氢原子被一个 NH₂ 取代而成,它是一种重要的还原剂,常与 NO₂、F₂ 一起作火箭燃料。

- (1) N₂H₄ 是_____元_____ (填“酸”或“碱”)。
- (2) 写出 N₂H₄ 与 NO₂、F₂ 作火箭推动剂所发生反应的化学方程式:_____，_____。

18. 将食盐晶体与浓磷酸共热,可得磷酸二氢钠与氯化氢气体;在磷酸二氢钠溶液中通入氯化氢气体,又可得磷酸与氯化钠。上述两反应是否矛盾?