



高中化学竞赛 实战演练

高二分册

主 编 林肃浩



浙江大学出版社



高中学科竞赛实战演练丛书

高中数学竞赛实战演练 (高一分册)

高中数学竞赛实战演练 (高二分册)

高中数学竞赛实战演练 (综合分册)

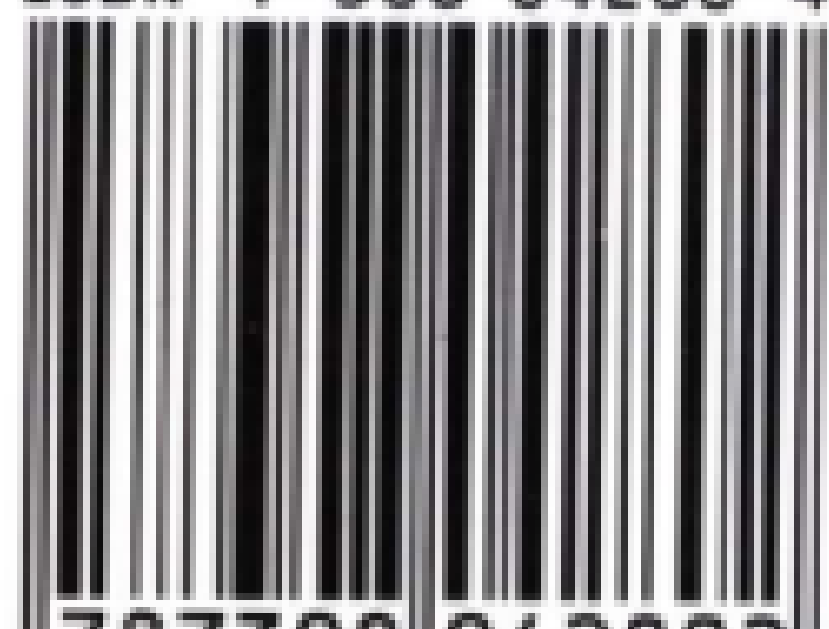
高中化学竞赛实战演练 (高一分册)

高中化学竞赛实战演练 (高二分册)

高中物理竞赛实战演练 (高一分册)

高中物理竞赛实战演练 (高二分册)

ISBN 7-308-04280-4



9 787308 042802 >

ISBN 7-308-04280-4/G · 900

定价: 28.00 元

高中化学竞赛实战演练

(高二分册)

主编 林肃浩

浙江大学出版社

前言

每年的全国高中化学竞赛和省级高中化学竞赛的开展,使中学生扩大了化学视野,加深了对化学的认识,了解了化学对科学技术、社会发展和人民生活的意义,激发了学习和探究化学的兴趣,使一大批学有余力的中学生脱颖而出。同时,竞赛也促进了中学教学的改革,对培养学生的创新意识和实践能力、提高学生的科学素养起到了积极的作用。为了适应新的教学改革,更好地开展课外化学兴趣小组活动,为师生提供一本与教材同步的化学竞赛辅导用书,我们依据新的课程标准和新的竞赛大纲,着眼高考,面向竞赛,编写了《高中化学竞赛实战演练》(高一分册和高二分册)。

本书依据最新人教版高中化学教材的编排顺序,同时又兼顾竞赛大纲的要求,将部分章节内容做了适当的调整,使竞赛辅导与训练既是课堂教学的巩固和延伸,又有利于中学生参加高考和竞赛。

在各种试题评析中,渗透解题灵感,引导和开发学生的创造性思维,建立知识和思维的新构架,体现创新性、灵活性、综合性的竞赛理念,为学生潜能的开发营造一个无限的空间,对学生今后备战高考和竞赛都有帮助。

本书特色体现在以下栏目:

【竞赛知识拓展】 简要总结本章节的重点知识,点拨难点知识;重点编写与竞赛有关的中学内容的自然生长点的拓展与延伸;全面介绍竞赛的知识和要求。内容讲解详细、全面、透彻,使学生夯实基础,积累知识,全面提高。

【竞赛试题评析】 对一些具有典型性、新颖性的高考题和竞赛题进行了剖析。“解析”栏目重在分析思路,“反思”栏目重在提出本质和关键所在,并归纳同一类型题目的一般解法。追踪最新竞赛动态,将竞赛中常用的科学方法、思维方法(如整体思维、类比思维、可逆思维、极端思维、猜想与假设、比较与分类、守恒法、等效法、模型法、数列法等)分散在各章节中,便于学生学会方法,举一反三。

【竞赛实战演练】 选编了一些具有典型性、新颖性、适用性、前瞻性和原创性的试题,使学生通过实战演练,开拓视野,培养能力,在竞赛中展示自己的风采。

竞赛演练习题分A级:高考水平的试题;B级:省、市高中化学竞赛试题和全国高中化学竞赛(省级)水平的试题。

本书是由具有丰富竞赛辅导经验的一线优秀教师——浙江省杭州市第二中学李蓉高级教师、林肃浩特级教师,浙江省鲁迅中学陈逸高级教师,浙江省杭州外国语学校胡列扬特级教师,浙江省台州中学林美凤特级教师,浙江省桐乡高级中学沈坤华高级教师,浙江省学军中学陈进前特级教师编写,全书由林肃浩老师统稿。本书习题由杭州市第二中学

高二化学兴趣小组学生、2004 年全国化学竞赛(省级)一等奖获得者吴津、江一舟等同学进行了验算;浙江大学出版社徐素君老师为本书的出版做了大量细致的工作,在此向他们致谢。

由于时间紧迫,书中疏漏之处在所难免,谨请读者批评指正。

编者
2005 年 7 月

目 录

第一章 化学反应速率和化学平衡	(1)
第一节 化学反应速率	(1)
第二节 化学平衡	(11)
第二章 电解质溶液	(26)
第一节 电离平衡及溶液的 pH 计算	(26)
第二节 盐类的水解	(38)
第三节 电化学基础	(49)
第四节 胶 体	(63)
第三章 几种重要金属	(71)
第一节 镁和铝	(71)
第二节 铁及其化合物	(87)
第三节 铜及其他过渡元素	(99)
第四节 配合化合物	(114)
第四章 烃	(125)
第一节 饱和烃	(125)
第二节 烯烃和炔烃	(134)
第三节 苯和芳香烃	(147)
第四节 石油和煤	(155)
第五章 烃的衍生物	(162)
第一节 卤代烃	(162)
第二节 醇 酚 醚	(169)
第三节 醛和酮	(178)
第四节 羧酸及其衍生物	(190)
第五节 烃的其他衍生物	(204)
第六章 糖类 蛋白质	(216)
第七章 合成材料	(228)
第八章 化学实验方案的设计	(239)
答案与提示	(271)

第一章 化学反应速率和化学平衡

第一节 化学反应速率

【竞赛知识拓展】

一、化学反应速率的表示方法

化学反应速率用单位时间(如每秒、每分或每小时等)内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示,浓度的单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应速率的单位是 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 或 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 等. 化学反应在某一时刻的速率称为瞬时速率,而在一段时间内的速率称为平均速率.

对一般反应: $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons d\text{D} + e\text{E}$

其反应速率可用不同物质表示为:

$$\bar{v}_A = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t}, \bar{v}_B = -\frac{\Delta c_B}{\Delta t}, \bar{v}_D = \frac{\Delta c_D}{\Delta t}, \bar{v}_E = \frac{\Delta c_E}{\Delta t}$$

几种不同的表示方法间有下列相互关系:

$$\frac{\bar{v}_A}{a} = \frac{\bar{v}_B}{b} = \frac{\bar{v}_D}{d} = \frac{\bar{v}_E}{e}$$

即某一化学反应,用各组分浓度变化表示的反应速率之比等于各自化学计量数之比. 瞬时速率是 Δt 趋近于 0 时,平均速率的极限.

$$v_{\text{瞬时}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \right)$$

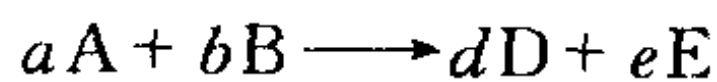
二、影响化学反应速率的因素

参加反应的物质的性质和反应历程,是决定化学反应速率的主要因素,但化学反应速率还受反应物浓度、气压压强、温度和催化剂等外因影响.

(一)浓度对反应速率的影响

1. 浓度对反应速率影响的定性描述. 当其他条件不变时,增加反应物的浓度,可以增大反应的速率. 一般说来,增加气体和液体的浓度,反应速率加快. 固体物质的反应与接触的表面积有关,故不能用固体物质的质量来表示浓度. 一般情况下,将固体物质在一定温度下的浓度视为一常数,纯液体也视浓度是不变的.

2. 质量作用定律. 反应物分子在碰撞中一步直接转化为生成物分子的反应称基元反应. 质量作用定律指出:基元反应的反应速率与反应物浓度以方程式中化学计量数的绝对值为乘幂的乘积成正比. 对一般的基元反应



有

$$v = kc_A^a \cdot c_B^b$$

(1-1)

式(1-1)称为速率方程式。

比例系数 k 称速率常数,其物理意义是:单位浓度时的反应速率。速率常数 k 取决于反应的本性,其他条件相同时快反应通常有较大的速率常数, k 小的反应在相同条件下反应速率较慢;速率常数 k 与浓度无关; k 随温度而变化,温度升高, k 值通常增大。

浓度的指数 a 和 b 分别称为反应对 A 和 B 的级数;而指数之和($a+b$)称为该反应的级数。

(二)温度对反应速率的影响

1. 温度对反应速率影响的定性描述.当其他条件不变时,温度升高,不论是放热反应还是吸热反应,其反应速率一般都增大,只不过增大的倍数不同,吸热反应增大倍数多,放热反应增大倍数少.由实验测知,温度每升高 10°C ,反应速率通常增大到原来的 2~4 倍。

2. 阿累尼乌斯公式.温度对反应速率影响的定量关系式就是阿累尼乌斯(Arrhenius)公式:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A, \text{ 或 } \lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A \quad (1-2)$$

式中: E_a 为活化能; A 称指前因子或频率因子,其数值与单位时间内碰撞次数有关。

另外,由式(1-2)还可导出温度 T_1 时速率常数 k_1 和温度 T_2 时速率常数 k_2 的关系式:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1-3)$$

3. 活化能.阿累尼乌斯公式不仅说明反应速率与温度的关系,还说明活化能对反应速率的影响。

在阿累尼乌斯公式中, E_a 在指数项,因此 E_a 值的大小,对反应速率的影响很大.如两个反应的 A 相同, E_a 相差 $10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,则相同温度时, E_a 小的反应速率比 E_a 大的快了近 50 倍。

以 673K 时, NO_2 和 CO 的基元反应为例: $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}_2$

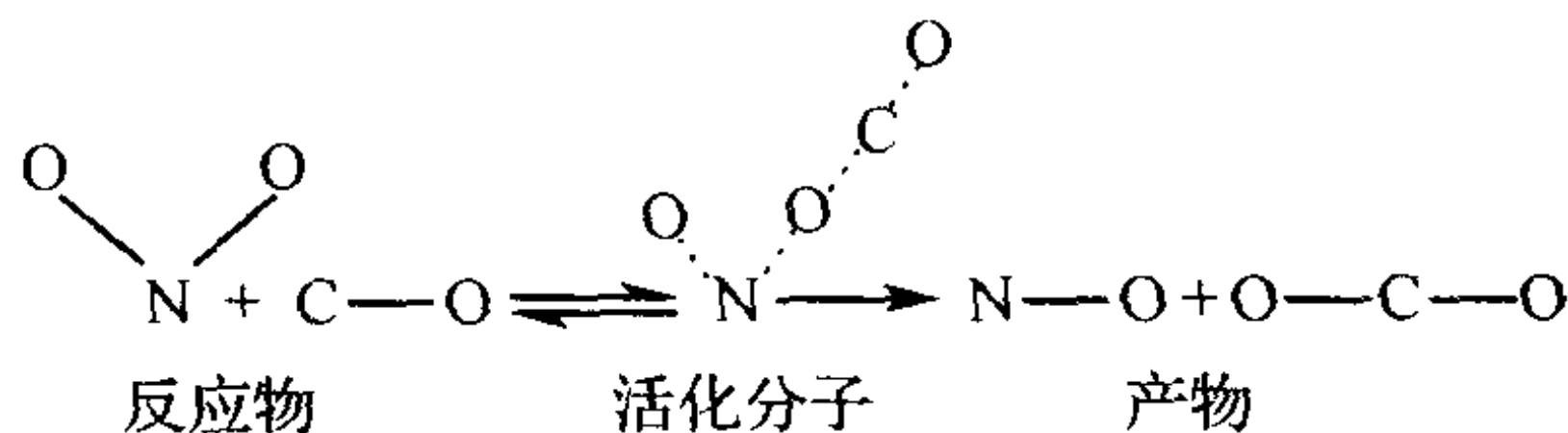


图 1-1 NO_2 和 CO 的反应过程

为了能发生化学反应,普通分子必须吸收足够的能量,先变成活化分子(由反应物变为产物必须经过的一个中间活化状态),然后活化分子才能进一步转变为产物分子.因此,反应速率与活化分子数成比例,阿累尼乌斯把由普通分子变成活化分子至少需要吸收的能量称为活化能.活化能(E_a)是活化分子的平均能量(E^*)与反应物分子平均能量(E)之差。

图 1-2 示出 NO_2 和 CO 基元反应的能量变化. a 点为反应物分子的平均能量, b 点为活化分子的平均能量, c 点是产物分子的平均能量。

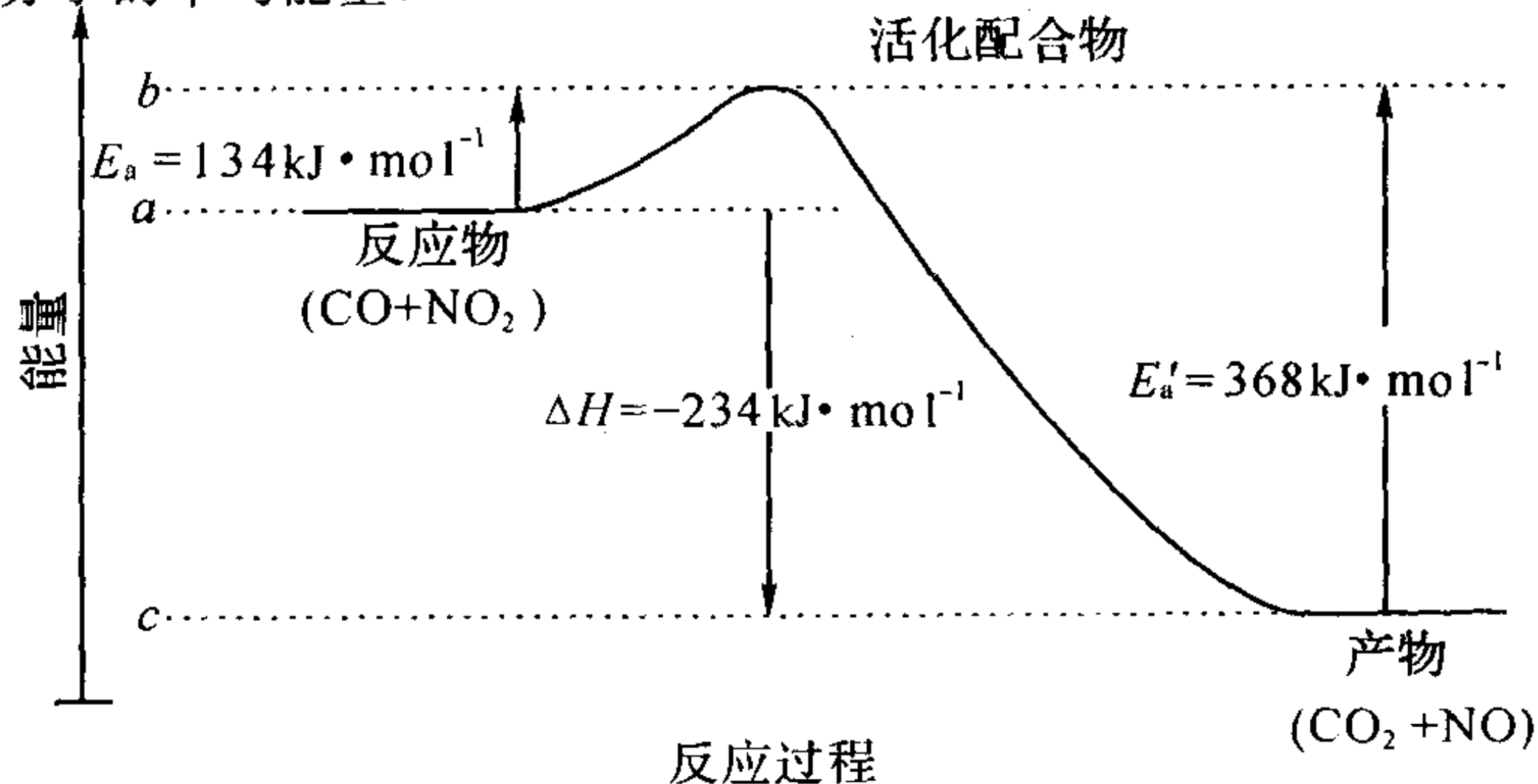


图 1-2 基元反应 $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}_2$ 的能量示意图

从上图可以看出:



两个反应之和表示的总反应为



故正反应的活化能与逆反应的活化能之差表示化学反应的反应热. 当 $E_a > E_a'$ 时, $\Delta_r H_m > 0$, 反应吸热; 当 $E_a < E_a'$ 时, $\Delta_r H_m < 0$, 反应放热.

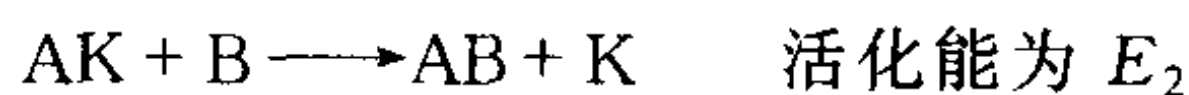
若正反应是放热反应, 其逆反应必定吸热. 不论是放热反应还是吸热反应, 反应物分子必须先经过一个能垒反应才能进行. 如果正反应是经过一步即可完成的反应, 则其逆反应也经过一步完成, 而且正逆两个反应经过同一个活化配合物中间体. 一定温度下, 反应的活化能越大, 即能垒越高, 得到的活化分子数越少, 因此, 反应速率越慢; 反之, 活化能越小的反应速率越快. 可见, 活化能是决定化学反应速率的内因.

(三) 催化剂对反应速率的影响

凡能改变反应速率而其本身的组成和质量在反应前后保持不变的物质, 称为催化剂. 催化剂能改变反应速率的作用称为催化作用.

催化剂为什么能改变化学反应速率呢? 许多实验测定指出, 催化剂之所以能加速反应, 是因为它参与了变化过程, 改变了原来反应的途径, 降低了反应的活化能.

例如, $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{AB}$ 这个化学反应, 无催化剂存在时反应是按照图 1-3 中的途径 I 进行的, 它的活化能为 E_a . 当催化剂 K 存在时, 其反应机理发生了变化, 反应按照途径 II 分两步进行.



由于 E_1 、 E_2 均小于 E_a , 所以反应速率加快了.

图 1-3 形象地说明了有催化剂存在时, 由于改变了反应途径, 反应沿一条活化能低的捷径进行, 因而速率加快.

催化剂具有如下基本特征:

1. 催化剂对反应速率的影响是通过改变反应机理实现的.
2. 催化剂不影响产物和反应物的相对能量, 未改变反应的始态和终态. 它只能改变反应达到平衡的时间, 而不能改变平衡常数和平衡状态. 催化剂的使用纯属动力学问题.

3. 催化剂同等程度地加快正、逆反应的速率. 在一定条件下, 正反应的优良催化剂必然也是逆反应的优良催化剂. 例如, 合成氨反应应用的铁催化剂, 也是氨分解反应的催化剂; 有机化学中常用的铂、钯等金属是加氢反应的催化剂, 也是脱氢反应的催化剂.

4. 催化剂只能加速热力学上认为可以实际发生的反应, 对于热力学计算不能发生的反应, 使用任何催化剂都是徒劳的. 催化剂只能改变反应途径而不能改变反应发生的方向.

(四) 影响化学反应速率的外因总结

1. 外界条件对化学反应速率影响的规律(见表 1-1).

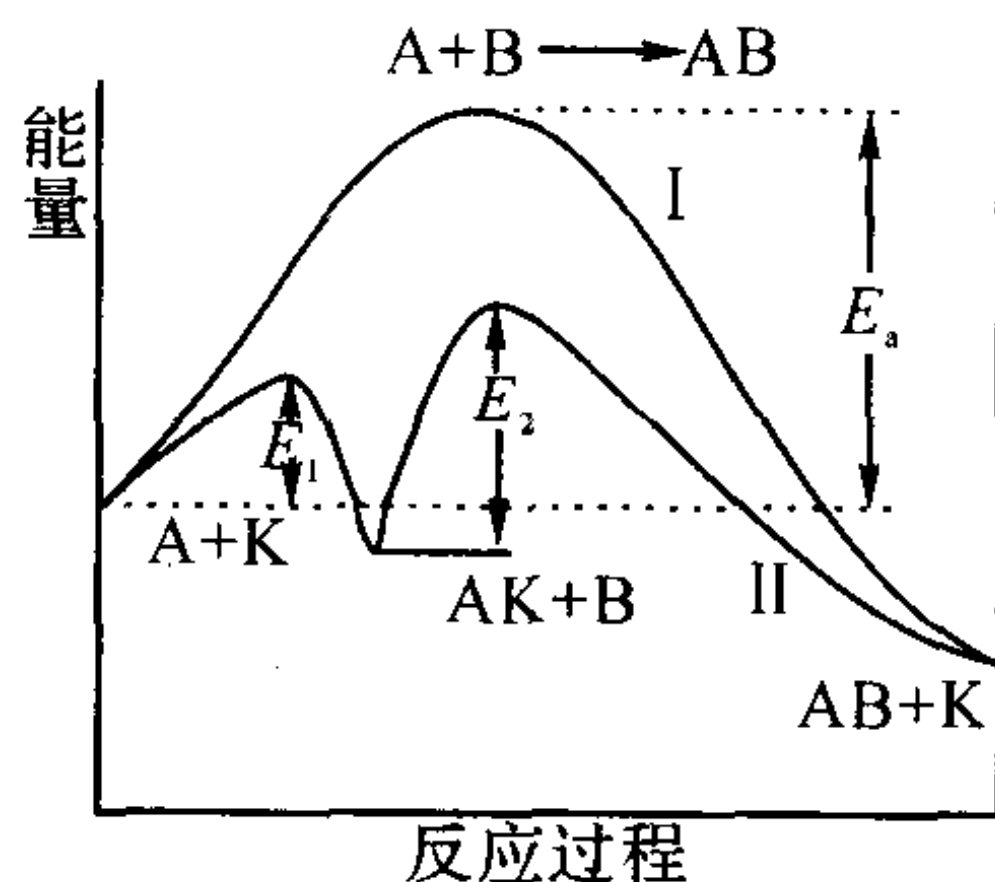


图 1-3 催化剂改变反应途径示意图

表 1-1

条件	影响规律	说 明
浓度	增大 $c(\text{反应物}) \Rightarrow v$ 增大	①一般是有气体参加的反应或溶液中的反应 ②可逆反应中, $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ 均增大
压强	增大 $p \Rightarrow v$ 增大	可逆反应中, 若反应物、生成物中均有气体, 增大压强 p , 则 $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ 均增大
温度	升高 $T \Rightarrow v$ 增大	可逆反应中, 升高温度 T , $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ 均增大
催化剂	使用正催化剂 $\Rightarrow v$ 增大	可逆反应中, 可同等程度增大 $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$

注: 上表中 v 、 c 、 p 、 T 分别表示反应速率、反应物浓度、气体压强、温度。

除了上述浓度、压强、温度、催化剂这四大影响因素外, 光、超声波、激光、放射线、电磁波、反应物颗粒的大小、扩散速率、溶剂效应等因素也能影响反应速率。

2. 外界条件对化学反应速率影响的原因(见表 1-2)。

表 1-2

反应条件	影响原因	结论
(1) 增加反应物浓度	单位体积内分子数增加(活化分子百分数不变), 活化分子数相应增加	单位体积内活化分子数增加, 有效碰撞次数增多, 反应速率加快
(2) 增加气体压强		
(3) 升高温度	反应物分子能量增加, 活化分子百分数增加	
(4) 合适催化剂	改变反应的路径, 降低反应所需的能量, 使活化分子的百分数增加	

三、反应速率理论简介

1. 碰撞理论要点。

(1) 反应物分子间的相互碰撞是反应进行的先决条件。反应物分子碰撞的频率越高, 反应速率越快。

(2) 在反应物分子千万次碰撞中, 只有极少数才是有效碰撞。有效碰撞要求碰撞分子的动能高于某一临界值(E_c)。这些分子称为活化分子。

(3) 活化分子的平均能量与反应物分子的平均能量之差叫做该反应的活化能。

(4) 要实现将反应物分子转化为生成物分子, 分子碰撞时除考虑能量因素外, 还要考虑方位因素, 即反应物分子在碰撞时, 它们的取向必须适当。

利用碰撞理论可导出反应速率方程式和阿累尼乌斯公式, 从理论上解释了浓度和温度对反应速率的影响。

2. 过渡状态理论要点。

(1) 反应物分子在转化为生成物分子的过程中, 要经过一个由反应物分子以一定的构型而存在的过渡态(活化配合物)。

(2) 活化配合物的势能高于反应物分子, 也高于生成物分子, 由此而形成一势能垒。

(3) 要使化学反应发生, 反应物分子必须具备足够的能量跃过这个势能垒。活化配合物与反应物分子之间的势能差就是该反应的活化能。

【竞赛试题评析】

4

【例 1】把除去氧化膜的镁条投入到盛有稀盐酸的试管中, 产生氢气的速率变化情况如图 1-4 所

示.图 1-4 中 $t_0 \sim t_1$ 速率变化的主要原因是_____, $t_1 \sim t_2$ 速率变化的主要原因是_____.

【解析】从图可知,镁与盐酸反应的速率随时间而变化, $t_0 \sim t_1$ 反应速率逐渐增大, $t_1 \sim t_2$ 反应速率逐渐减小.从影响反应速率的因素分析可知,浓度与温度是影响该反应速率变化的主要因素.显然开始时浓度最大,随后减小,反应速率也应减小,但随反应的进行,反应放热使体系温度升高,又加快了化学反应速率.因而需思考,在不同的反应阶段,不同因素占主导地位的问题,顺着这一思路作答: $t_0 \sim t_1$ 速率增大的主要原因是由于

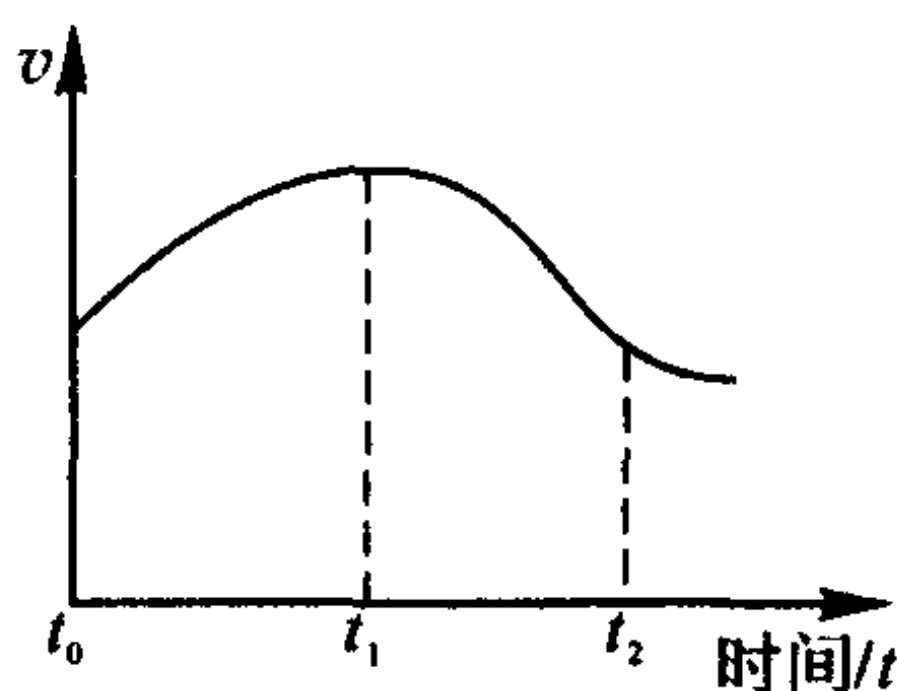


图 1-4

反应放热使溶液温度升高,反应速率增大. $t_1 \sim t_2$ 速率减小的主要原因是随着反应的进行,盐酸浓度减小,反应速率减小.

【答案】反应放热,温度升高,反应速率加快;盐酸浓度减小,反应速率变慢.

【反思】在反应进行的前一阶段,因反应放热,温度升高,故反应速率加快;在下一阶段,随着反应进行, $c(\text{H}^+)$ 减小,反应速率减慢.分析时要抓住主要矛盾.

【例 2】在 Zn 与某浓度的盐酸反应的实验中,得到了下面的几组实验数据:

	Zn 的质量/g	Zn 的形状	温度/℃	溶于酸的时间/s
A	2	薄片	5	400
B	2	薄片	15	200
C	2	薄片	25	100
D	2	薄片	35	50
E	2	薄片	45	25
F	2	粉末	15	5

利用上述结果,回答下列问题:

- (1)画出时间对温度的曲线图.
- (2)利用所画的曲线图,你能得出有关温度影响反应速率的结论是什么?
- (3)20℃时,2g 锌箔溶解于酸中需花多少时间?
- (4)对比结果 B 与 F,解释 F 很快溶于酸的原因.

【解析】本题为研究性试题,题目要求学生从实验数据出发,经过分析、归纳总结出规律,重在考查学生在研究性学习中对研究结果进行分析和处理的能力,这是学生科学探究能力的重要体现.

(1)该小题只要求把数据信息转化为图像,可作图如 1-5.

(2)比较表中数据可看出,从 A 到 E,每组的实验温度相差 10℃,Zn 粒消耗时间都变为前一实验的 1/2.故从这 5 组数据可归纳总结出温度影响反应速率的规律为:温度每升高 10℃,反应速率增大到原来的两倍.

(3)根据(1)中的图像可求得,当温度为 20℃时,反应时间大约需 150s.

(4)比较 B 和 F,反应温度相同,酸的浓度相同,Zn 的质量也相同,但 B 中 2gZn 全部溶解用了 200s,而 F 中只需要 5s,即 F 中的反应速率比 B 中的反应速率快了 40 倍.其原

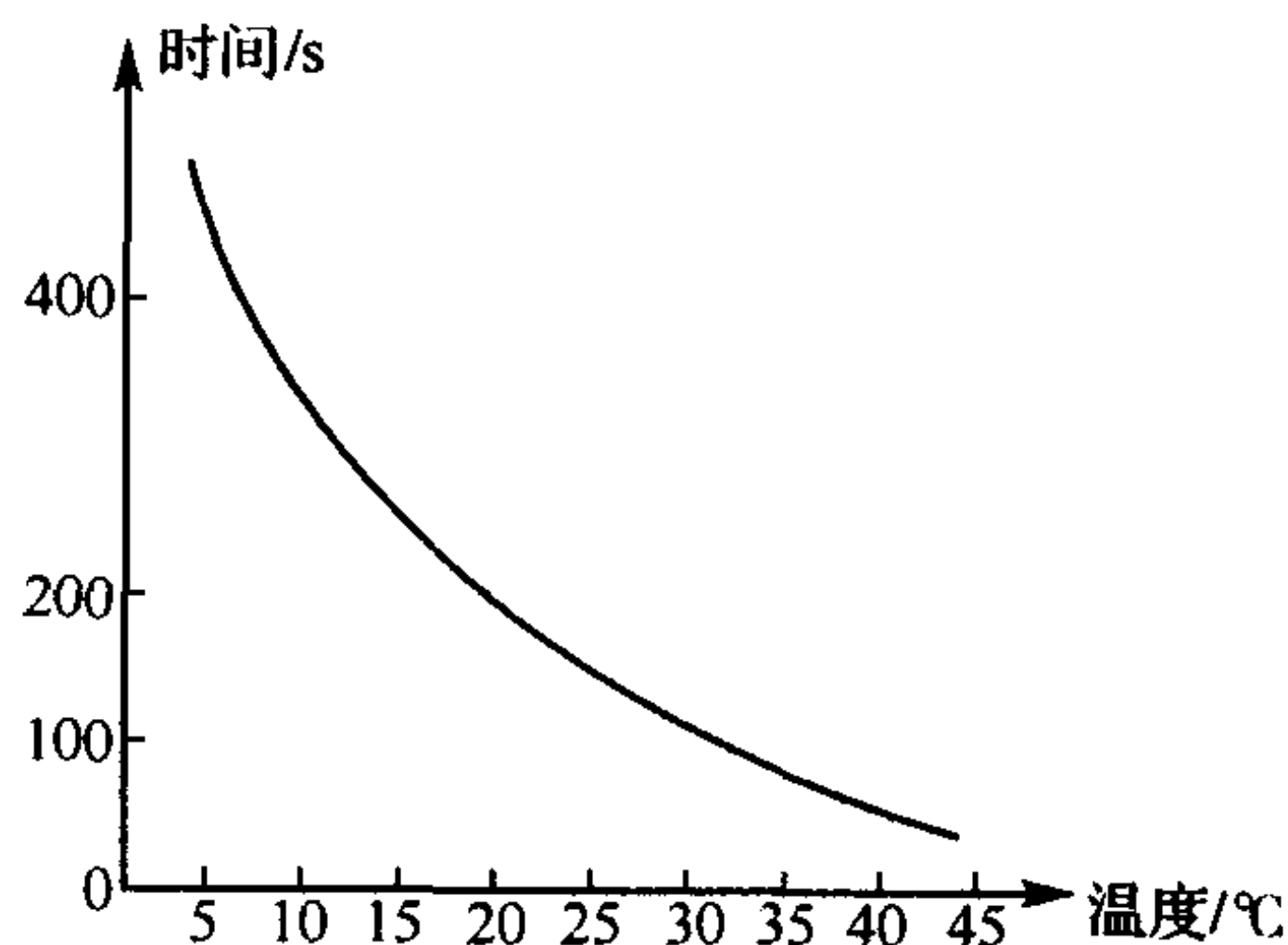


图 1-5

因只可能与 Zn 的状态有关,因为 B 中 Zn 是块状,F 中 Zn 是粉末状,粉末状时与酸溶液的接触面要比块状时的接触面大得多.

【答案】 (1)见图 1-5.

(2)温度每升高 10°C ,反应速率增大到原来的两倍.

(3)大约需 150s.

(4)原因只可能与 Zn 的状态有关,因为 B 中 Zn 是块状,F 中 Zn 是粉末状,粉末状时与酸溶液的接触面要比块状时的接触面大得多.

【例 3】 氯酸钾和亚硫酸氢钠发生氧化还原反应生成 Cl^- 和 SO_4^{2-} ,又知这个反应的速率随溶液中氢离子浓度增大而加快.反应速率 v 和时间 t 的关系如图 1-6 所示,请据图回答下列问题:

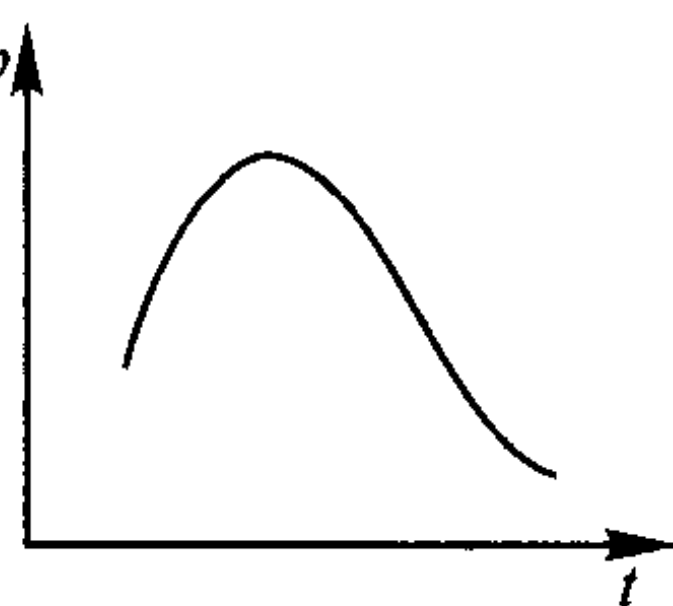


图 1-6

(1)为什么开始时反应速率加快?

(2)为什么后期反应速率下降?

【解析】 有哪些因素能引起溶液中反应速率加快呢? ①反应物浓度增加;②压强增大;③温度升高;④使用催化剂.根据题意,迅速排除压强与催化剂这两个因素.升高温度,反应速率加快,但题意并没有牵涉到热量变化,故不需考虑.接下来考虑反应物浓度,但题中并没有外加反应物,那就考虑题中所述的 H^+ 浓度发生了变化了,由 $\text{ClO}_3^- \xrightarrow{+5} \text{Cl}^-$, $\text{H} \text{SO}_3^- \xrightarrow{+4} \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$,可以推出由于反应产生 H^+ , $c(\text{H}^+)$ 增大,符合已知的反应速率随溶液中 H^+ 浓度增加而加快,从而得解.解本题时,要善于挖掘蕴含信息——反应生成 H^+ (H_2SO_4),抓住反应速率与 H^+ 有关,即可顺利解答.

【答案】 (1)反应开始时, $\text{ClO}_3^- + 3 \text{HSO}_3^- \rightleftharpoons 3 \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}^+$,由于 H^+ 的生成, $c(\text{H}^+)$ 浓度增大,反应速率增大.

(2)一方面随着反应的进行, ClO_3^- 和 HSO_3^- 浓度逐渐变小;另一方面更重要的是 H^+ 与 HSO_3^- 发生副反应 ($\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$),导致其浓度迅速减小,故速率迅速下降.

【反思】 本题有一部分信息隐含在氧化还原反应中.通过对反应的分析,挖掘隐藏信息:反应溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大.抓住了关键问题答案就迎刃而解.

【例 4】 二氧化氮在加热条件下能够分解成一氧化氮和氧气.该反应进行到 45s 时达到平衡, NO_2 的浓度约为 $0.0125 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.图 1-7 中的曲线表示二氧化氮分解反应在前 25s 内的反应进程.

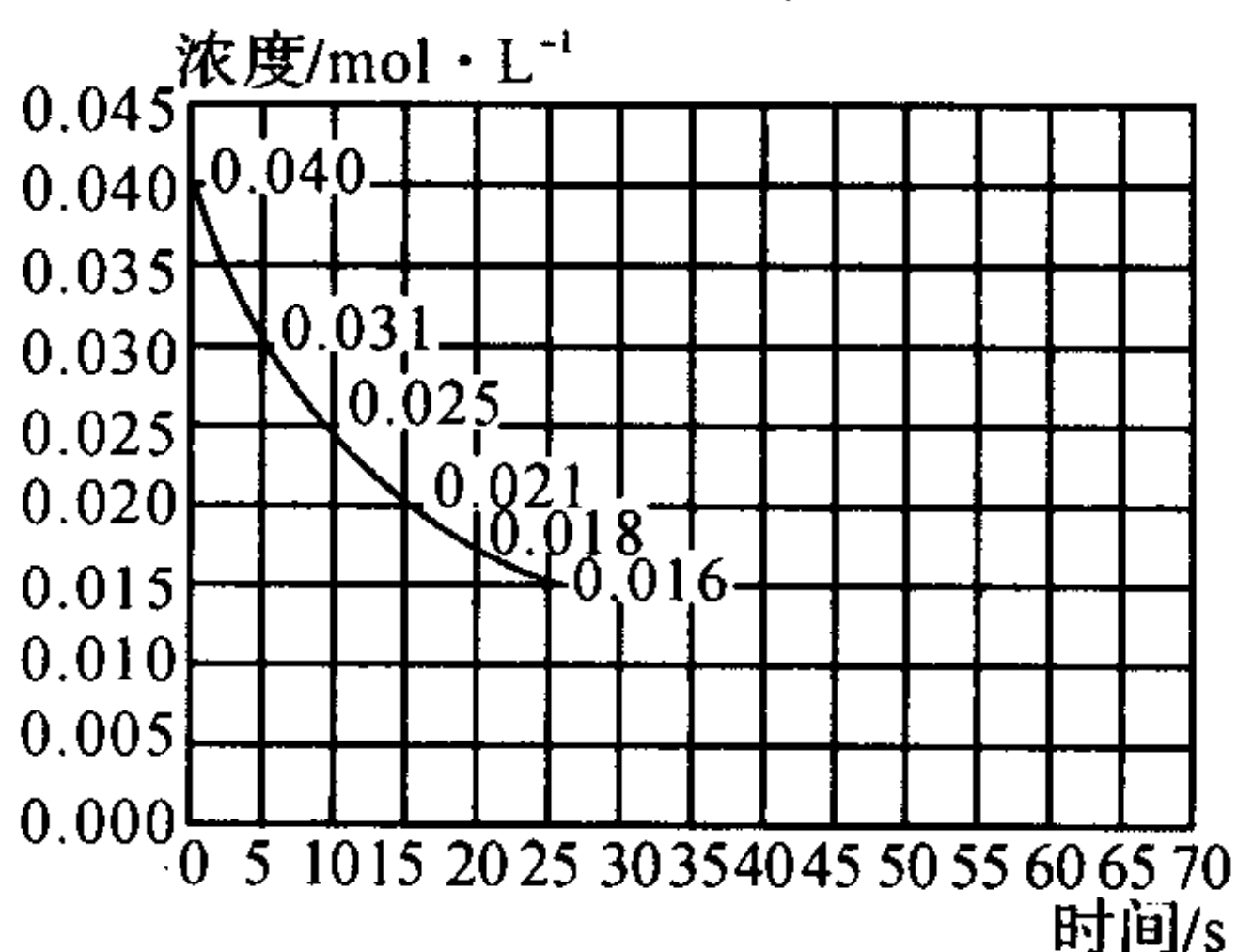


图 1-7

(1)请计算 20s 内氧气的平均生成速率.

(2)若反应延续至 70s,请在图中用实线画出 25s 至 70s 的反应进程曲线.

(3)若在反应开始时加入催化剂(其他条件都不变),请在图中用虚线画出加入催化剂后的反应进程曲线.

[2000 年·上海高考]

【解析】 (1)由图知,前 20s 内 NO_2 的平均反应速率为:

$$v(\text{NO}_2) = \frac{(0.040 - 0.018) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{20 \text{s}} = 1.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

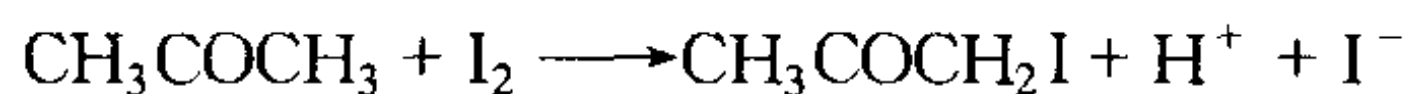
则 O_2 的生成速率为 $v(\text{O}_2) = \frac{1}{2} v(\text{NO}_2) = 5.05 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

(2)由题意知,反应进行到 45s 时达平衡,即 45s 后 NO_2 的浓度不再随时间的推移而改变, $c(\text{NO}_2)$ 值为 0.0125mol/L (见图 1-8).

(3)加入催化剂后,能加快化学反应速率,达到平衡的时间缩短,其进程曲线见图中虚线。

【反思】 此题是化学反应速率及其影响因素的考查题,并涉及了达到平衡时反应混合物浓度不再变化,即 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$,及加入催化剂后对化学反应速率的影响.要求学生准确理解化学反应速率的同时,用图像描述速率的变化。

【例5】 丙酮(CH_3COCH_3)和碘在酸性溶液中发生下列反应:



25℃时,该反应的速率由下列经验式决定:

$$v = 2.73 \times 10^{-5} c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) \cdot c(\text{H}^+) \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

25℃时,如果 $c(\text{I}_2)$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ 、 $c(\text{H}^+)$ 的起始浓度依次是 0.01 mol/L 、 0.1 mol/L 、 0.01 mol/L ,求:(1)反应开始时的速率。

(2)当溶液中的 I_2 消耗一半时,反应速率比开始慢还是快?(通过计算回答)

【解析】 (1)反应开始时, $c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+) = 0.01 \text{ mol/L}$,所以开始时:

$$\begin{aligned} v_0 &= 2.73 \times 10^{-5} c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) \cdot c(\text{H}^+) \\ &= 2.73 \times 10^{-5} \times 0.1 \times 0.01 = 2.73 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

(2)当溶液中的 I_2 反应掉一半时, I_2 消耗浓度为 0.005 mol/L ,根据反应方程式,消耗的 CH_3COCH_3 浓度为 0.005 mol/L ,生成 H^+ 浓度为 0.005 mol/L ,故此时溶液中:

$$\begin{aligned} c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) &= c(\text{起始}) - c(\text{消耗}) \\ &= 0.1 \text{ mol/L} - 0.005 \text{ mol/L} = 0.095 \text{ mol/L} \\ c(\text{H}^+) &= c(\text{起始}) + c(\text{生成}) \\ &= 0.01 \text{ mol/L} + 0.005 \text{ mol/L} = 0.015 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} v_t &= 2.73 \times 10^{-5} \times 0.095 \times 0.015 \\ &= 3.89 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

则 25℃ 时,当溶液中的 I_2 反应掉一半时,反应速率比开始时快。

【反思】 该题属于机械性信息迁移题,解题时应排除思维定势的干扰.平时练习的题目绝大多数是原有知识的直接应用,久而久之,形成了思维定势,当遇到信息时,往往置题干上的信息于不顾,因循守旧,完全凭着头脑中的“旧观念”、“老经验”来回答新问题,必然导致错解.因此,我们对每一结论和规律都应明确其内涵、外延和适用范围、条件等,千万不能由于思维定势而引发知识负迁移.应不断提高逆向思维的能力.思维能力的提高又促进了对信息的接受、分析、判断和应用,也就提高了综合素质。

【竞赛实战演练】

A 级

1. 已知反应 $\text{A} + 3\text{B} = 2\text{C} + \text{D}$ 在某段时间内以 A 的浓度变化表示的化学反应速率为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,则此段时间内以 C 的浓度变化表示的化学反应速率为 ()

- A. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ B. $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
C. $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ D. $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

2. 反应速率 v 和反应物浓度的关系是用实验方法测定的,化学反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ 的反应速率 v 可表示为 $v = K[c(\text{H}_2)]^m[c(\text{Cl}_2)]^n$,式中 K 为常数, m 、 n 值可用下表中数据确定之。

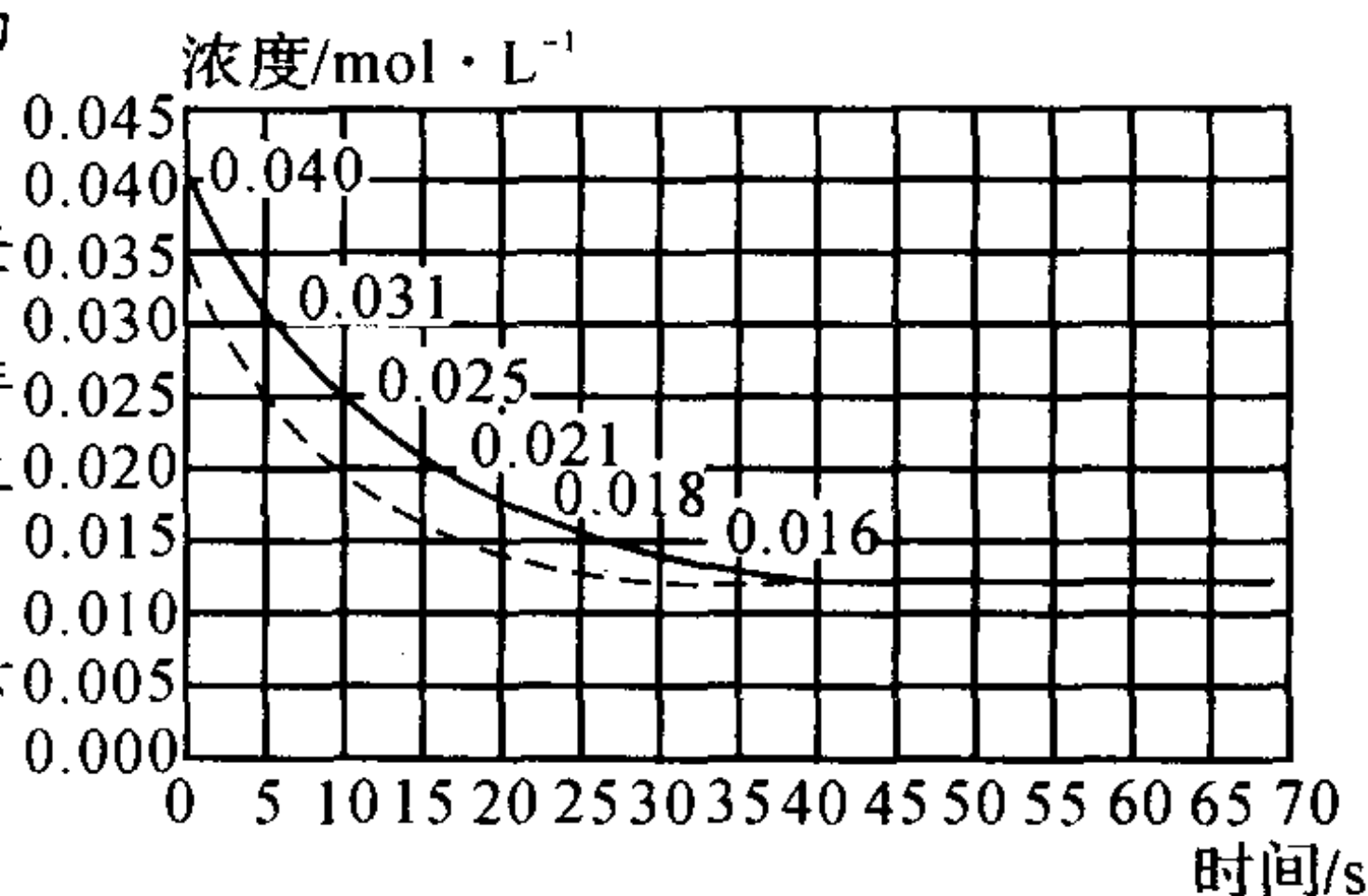


图 1-8

$c(\text{H}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Cl}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$v/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
1.0	1.0	1.0K
2.0	1.0	2.0K
2.0	4.0	4.0K

由此可推得 m 、 n 值正确的是

- A. $m=1, n=1$ B. $m=1/2, n=1/2$
C. $m=1/2, n=1$ D. $m=1, n=1/2$

3. 对某一可逆反应来说,使用催化剂的作用是

- A. 提高反应物的平衡转化率 B. 以同样程度改变正逆反应的速率
C. 增大正反应速率,减小逆反应速率 D. 改变平衡混合物的组成

4. 用铁片与稀硫酸反应制取氢气时,不能使氢气生成速率加快的下列措施是

- A. 加热 B. 不用稀硫酸,改用 98% 的浓硫酸
C. 滴加少量 CuSO_4 溶液 D. 不用铁片,改用铁粉

5. NO 和 CO 都是汽车尾气的有害物质,它们缓慢地起反应生成氮气和 CO_2 ,对此反应,下列叙述正确的是

- A. 使用催化剂能加快反应速率 B. 改变压强对反应速率无影响
C. 降低压强能增大反应速率 D. 升高温度能加大反应速率

6. 下列哪组反应速率最慢

组号	反应温度 /℃	参加反应的物质				加入水的 体积 /mL
		Na ₂ S ₂ O ₃		H ₂ SO ₄		
		体积/mL	浓度/mol·L ⁻¹	体积/mL	浓度/mol·L ⁻¹	
A	0	10	0.1	10	0.1	0
B	30	5	0.1	10	0.1	5
C	30	5	0.2	5	0.2	10
D	0	5	0.1	10	0.1	5

7. 煅烧硫铁矿产生 SO_2 ,为了提高生成 SO_2 的速率,下列措施可行的是

- A. 把块状矿石碾成粉末状 B. 向炉内喷吹氧气
C. 使用 Fe_2O_3 作催化剂 D. 降低体系的温度

8. 100mL $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 跟过量锌粉反应,一定温度下,为了减缓反应进行的速率,但又不影响生成氢气的总量,可向反应物中加入适量的

- A. 碳酸钠固体 B. 水 C. 硫酸钾溶液 D. 硫酸铵固体

9. 在体积固定的密闭容器里,按 2:1 的体积比充入 SO_2 和 O_2 两种气体,在一定温度和压强下进行反应,1min 末时, $v(\text{SO}_2) = a\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,在 2min 末时, SO_3 还在不断增加,那么 2min 末时,仍用 SO_2 表示该反应的化学反应速率将是

- A. 小于 $a\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ B. 大于 $a\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
C. 等于 $a\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ D. 无法确定

10. 将一定量的固体 Ag_2SO_4 置于容积不变的密闭容器中(装有少量 V_2O_5),某温度下发生反应:



$0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{SO}_2) = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则下列叙述中不正确的是

- A. 容器里气体的密度为 40g/L
 B. SO_3 的分解率为 20%
 C. 在这 10min 内的平均反应速率为 $v(\text{O}_2) = 0.005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
 D. 化学反应速率 $v(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = v(\text{SO}_3)$

11. 某温度时, 在 2L 容器中 X 、 Y 、 Z 三种物质的物质的量随时间的变化曲线如图 1-10 所示, 由图中数据分析该反应的化学方程式为

_____, 反应开始至 2min Z 的平均反应速率为 _____.

图 1-9

12. 在两支试管中加入等体积、同浓度的硫酸铜溶液, 再分别加入少量等质量的锌粒和锌粉, 振荡, 观察现象. 回答:

- (1) 试管中溶液颜色有何变化? _____
 (2) 两支试管中的现象有何不同? _____
 (3) 用简要的文字和有关离子方程式解释上述现象 _____

13. 取 $a\text{mol}$ A 和 $b\text{mol}$ B 置于 VL 容器内, 发生可逆反应 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{g}) + d\text{D}(\text{g})$. 1min 后, 测得容器内 A 的浓度为 $x\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 这时 B 的浓度为 _____, C 的浓度为 _____.

这段时间内反应的平均速率若以物质 A 的浓度变化来表示, 应为 _____.

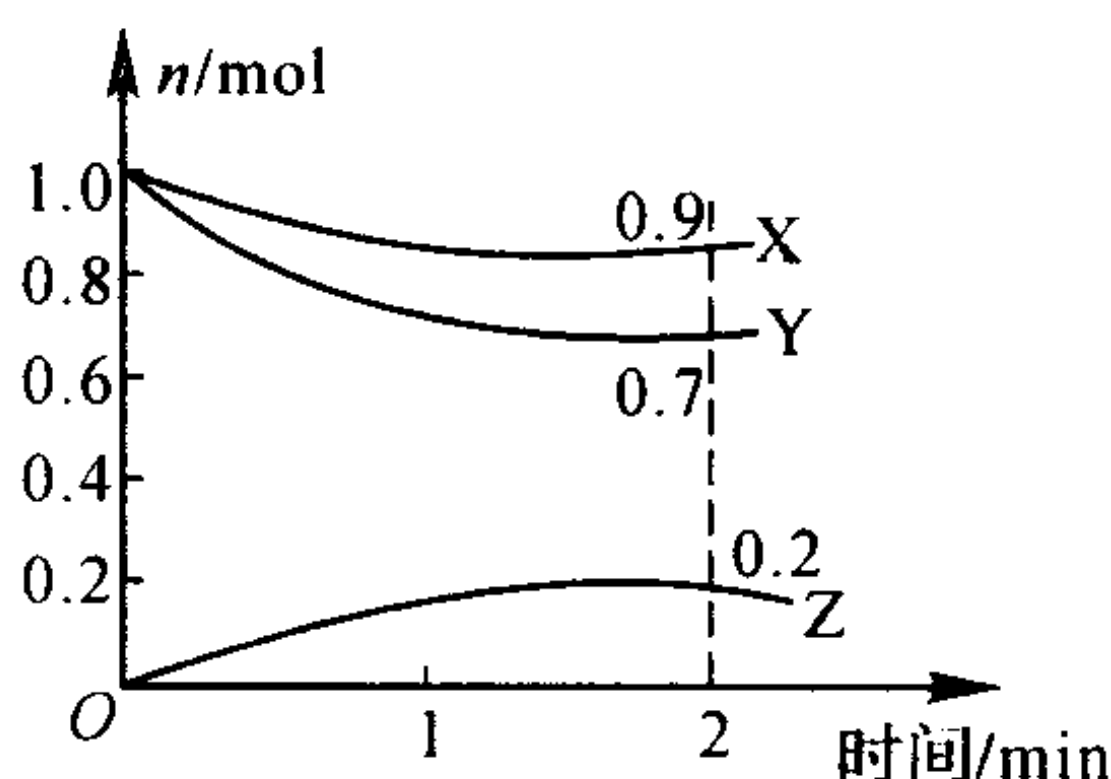
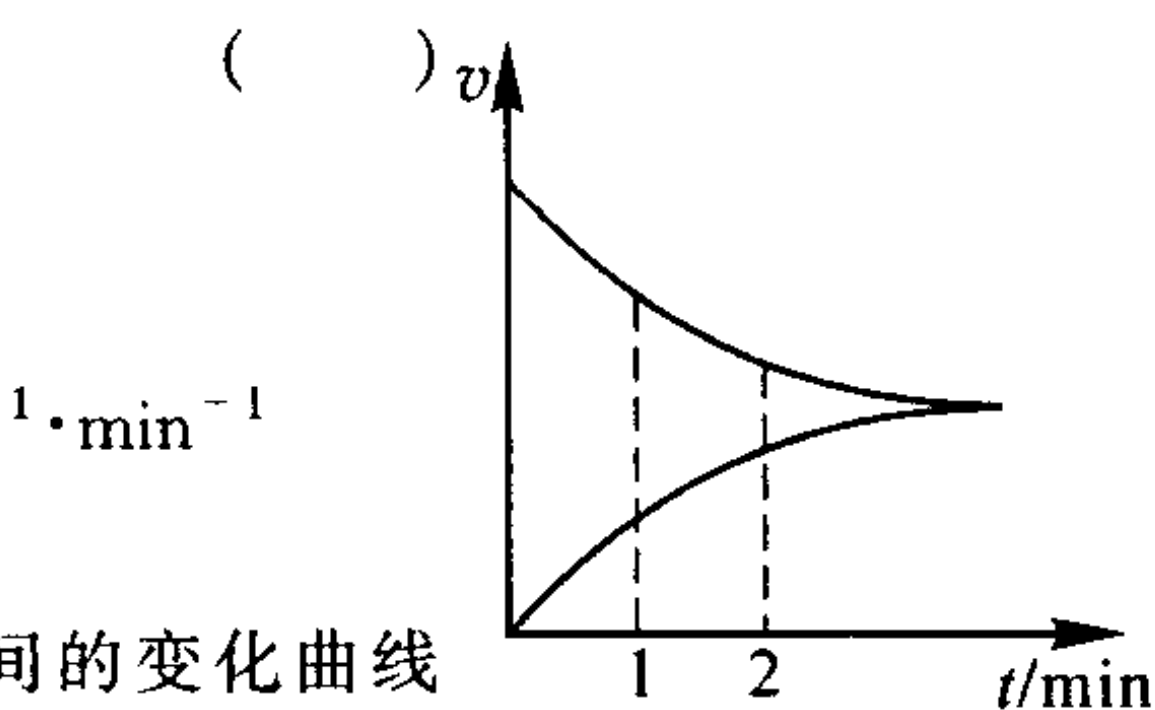


图 1-10

B 级

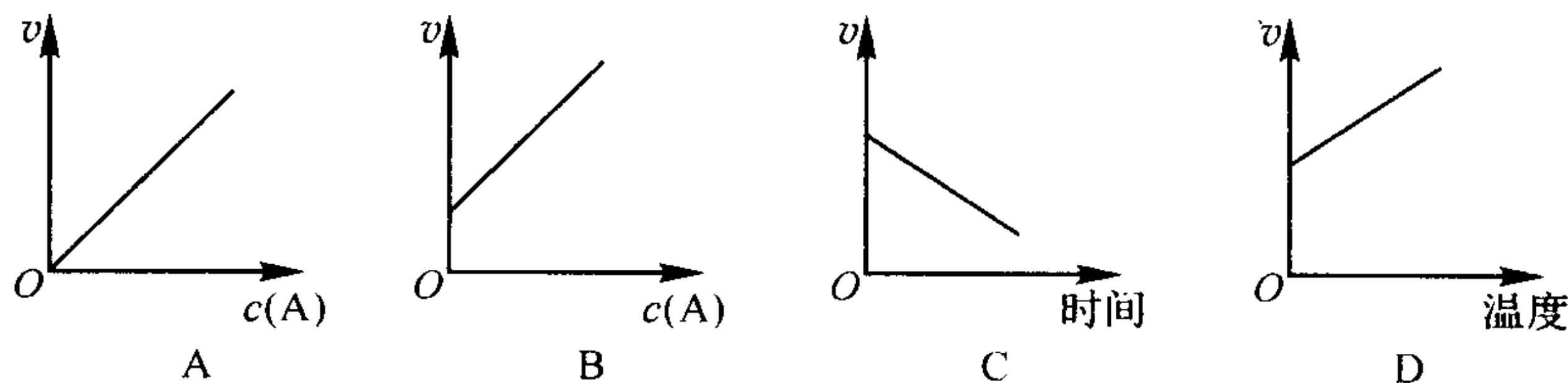
1. 把下列四种 X 溶液分别加入四个盛有 10mL 2mol/L 盐酸的烧杯中, 均加水稀释到 50mL , 此时 X 溶液与盐酸缓和地进行反应, 其中反应速率最大的是 ()

- A. 20mL 3mol/L 的 X 溶液
 B. 20mL 2mol/L 的 X 溶液
 C. 10mL 4mol/L 的 X 溶液
 D. 10mL 2mol/L 的 X 溶液

2. 在一定条件下, NO 能跟 H_2 发生如下反应: $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. 经研究, 上述反应是按以下三步反应依次进行的总反应 (括号中是该条件下反应的相对速率): (I) $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (慢); (II) $2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ (快); (III) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (更快). 以上总反应的速率主要取决于三步反应中的 ()

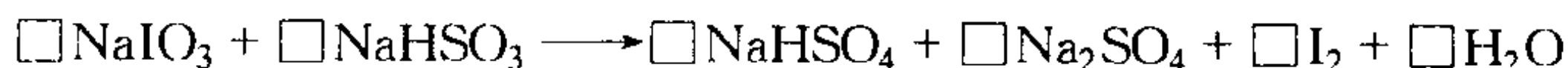
- A. (I) B. (II) C. (III) D. (II) 和 (III)

3. 现有反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$. 从正反应开始, 在其他条件不变时, 某一反应物的浓度、反应持续时间、反应温度跟反应速率之间的关系如下图所示, 其中有明显错误的是 ()



4. 智利硝石矿层中含有碘酸钠, 可用亚硫酸氢钠与其反应来制备单质碘.

(1) 试配平该反应的化学方程式, 并用短线标出电子转移方向及总数.

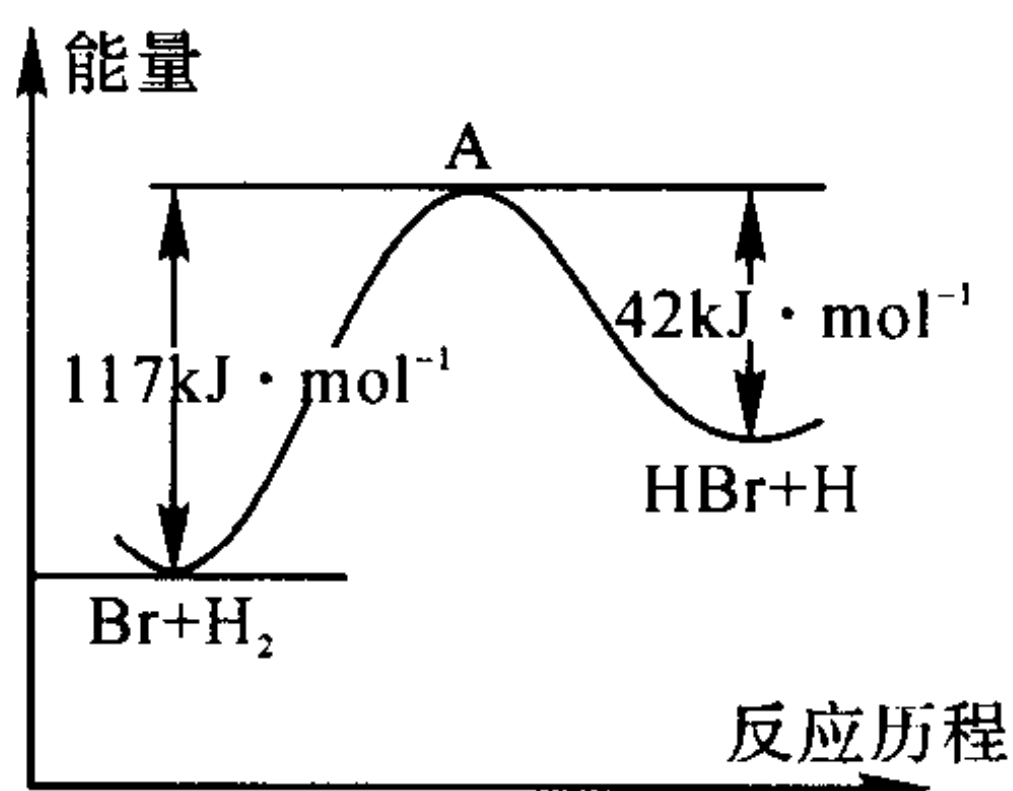


(2) 已知含氧酸盐的氧化作用随溶液酸性的加强而增强, 在制备实验中, 定时取样, 并用酸化的氯化

钡来检测 SO_4^{2-} 生成的量,发现开始阶段反应速率呈递增的趋势.试简述这一变化趋势发生的原因:_____

5. 取两根等粗、等长的铁丝.把其中一根加热后置于盛 O_2 瓶中,很快(设为2s)就“化”了.另一根铁丝置于空气(含21% O_2)中烧半分钟(是2s的15倍)也不“化”,为什么?

6. 图1-11表示反应 $\text{Br} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{H}$ 的能量与反应历程的关系,试求:



- (1) 上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为多少?
- (2) 正反应、逆反应的活化能各为多少?
- (3) 当催化剂加入此反应时,对曲线形状有何影响?
- (4) 在曲线中哪一部分可表示活化络合物的存在?
- (5) $\text{HBr} + \text{H} \longrightarrow \text{Br} + \text{H}_2$ 是放热反应还是吸热反应?

7. (1) 某化学反应 $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$ (正反应吸热)在三种不同的条件下进行, B的起始浓度为0,反应物A的浓度随反应时间的变化,情况如下表所示:

图 1-11

序号	浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 温度/K	时间/s					
		0	20	40	60	80	100
1	T_1	0.100	0.070	0.050	0.040	0.040	0.040
2	T_1	c	0.086	0.063	0.051	0.051	0.051
3	T_2	0.100	0.088	0.079	0.073	0.068	0.068

- ① 实验1中,反应在20~40s内的平均速率 $v(\text{B})$ 为_____,达到平衡时,A的转化率为_____.
- ② 实验1和2中温度相同,若均以A物质为准表示该反应的速率,则 v_1 _____ v_2 ;且 c _____ $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (填“>”、“<”或“=”).

③ 比较实验3和1,可推测 T_2 _____ T_1 (填“>”、“<”或“=”),理由是_____.

(2) 做第4组实验时,在与实验1相同条件下,反应起始同时投入A和B,且B的浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,达平衡时,又测得A、B的浓度与实验1相同.则起始时,A的浓度为_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

8. 各种燃料燃烧时,大量的有毒气体进入大气,其中有氮的氧化物(NO 、 NO_2)和碳的氧化物(CO).为了寻求对环境无污染燃料燃烧法,有人曾研究了在标准条件下氮(IV)的氧化物与碳(II)的氧化物相互作用的动力学机理,并得到如下数据:

实验编号	$c(\text{NO}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{CO})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$v_0/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0.050	0.050	1.0×10^{-5}
2	0.100	0.100	4.0×10^{-5}
3	0.100	0.200	4.0×10^{-5}
4	0.200	0.100	16.0×10^{-5}

确定该反应是分几步进行的.假设它以双分子步骤进行:

第一步: $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$

第二步: $\text{NO}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

总反应式: $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

试确定: (1) 反应速率的动力学方程式.

(2) 决定反应速率的步骤.

(3) 反应速率常数.

(4) 当 $c(\text{NO}_2) = 0.150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}) = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率.

9. 下表数据是某校化学活动小组的学生在某高温下测得的金属镁、锌和镍分别在氧气中进行氧化反应时, 金属表面生成氧化物薄膜的实验记录:

反应时间 t/h	1	4	9	16	25
MgO 膜厚 Y/nm	$0.02a$	$0.08a$	$0.18a$	$0.32a$	$0.50a^*$
ZnO 膜厚 Y/nm	$1.0 \times 10^{-3}b$	$4.0 \times 10^{-3}b$	$9.0 \times 10^{-3}b$	$1.6 \times 10^{-2}b$	$2.5 \times 10^{-2}b^*$
NiO 膜厚 Y/nm	$0.3c$	$0.6c$	$0.9c$	$1.2c$	$1.5c^*$

a 、 b 、 c 均为与温度有关的常数, 请填空回答:

(1) 根据表中数据, 分别建立金属氧化物的膜厚 Y 与时间 t 的函数关系式(不必写推导过程).

(2) 根据 NiO 膜厚与时间的函数关系式作图.

(3) 金属高温下氧化腐蚀速率可以用金属氧化物薄膜的生长速率($\text{nm} \cdot \text{h}^{-1}$)来表示, 计算金属锌在此高温下的氧化腐蚀速率.

(4) 金属镁、锌和镍中, 哪一种金属具有更良好的耐氧化腐蚀性? 其理由是_____.

第二节 化学平衡

【竞赛知识拓展】

一、化学平衡

1. 化学平衡状态及其特征. 化学平衡状态, 就是在一定条件下的可逆反应里, 正反应速率和逆反应速率相等, 反应混合物中各组分的浓度保持不变的状态. 化学平衡状态体现出该反应在一定条件下可以完成的最大限度.

化学平衡状态的特征可以列为: 逆、动、等、定、变、同. 即化学平衡的研究对象是可逆反应; 平衡状态是动态平衡; 平衡时正、逆反应速率相等; 平衡体系中反应混合物各组分的质量分数一定, 物质的量分数一定, 体积分数一定; 当外界条件发生改变时, 原平衡状态被破坏, 建立新的平衡; 在相同的外界条件下, 可逆反应不论是从正反应开始还是从逆反应开始, 还是同时开始, 只要起始浓度相当, 所建立的平衡是等效平衡, 可以达到相同的平衡状态.