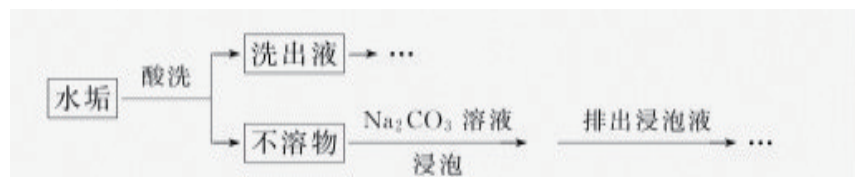


“化学反应原理综合题”解题指导

□ 市实高 王荣

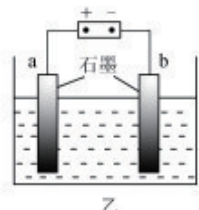
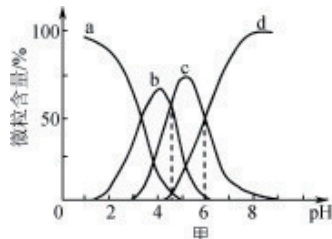
化学反应原理综合题是目前高考试题中必考题的最后一题,但它并不是最难题,化学试题的难度并不是逐级增加的,而是考查课程标准中要求达到的不同方面。本题仍以化工生产中的物质制备流程作为载体设计问题,和16、18、19题的工业流程并无明显区别,但其考查的侧重点各有不同。本题作为一道原理综合题,内容包括:盖斯定律、电化学、反应速率和平衡、电离平衡、水解平衡、溶解平衡、平衡常数表达式、氧化还原反应、沉淀转化、反应条件的选择等等。试题意在考查学生对化学反应原理的理解和掌握,并运用它解决化工生产中遇到的实际问题,意在引导中学化学对化工实践的衔接和指导作用。

【例题】锅炉水垢既会降低燃料的利用率,影响锅炉的使用寿命,还可能造成安全隐患。某锅炉水垢的主要成分有CaCO₃、CaSO₄、Mg(OH)₂、Fe₂O₃,用酸洗法可除去该水垢,其基本原理如下:



- (1) “酸洗”时,一般不选用稀硫酸的原因是_____。
- (2) “不溶物”用碳酸钠溶液浸泡的目的是_____ (用离子方程式表示)。
- (3) 为防止洗出液中的Fe³⁺腐蚀铁质管道,常在洗出液中加入SnCl₂溶液,反应中Sn²⁺转化为Sn⁴⁺,则Sn²⁺与Fe³⁺反应的物质的量之比为_____。
- (4) 柠檬酸(用H₃R表示)可用作酸洗剂,溶液中H₃R、H₂R⁻、HR²⁻、R³⁻的含量与pH的关系如图甲所示。图中a曲线所代表的微粒的百分含量随溶液pH的改变而变化的原因是_____ (用平衡移动原理解释)。HR²⁻电离常数为K_{a3},请根据图示信息计算出pK_{a3}=_____ (pK_{a3}=-lgK_{a3})。

(5) 利用如图乙所示装置对锅炉水(含Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻)进行预处理,可有效防止锅炉水垢的形成。写出电解过程中,Ca²⁺形成沉淀的电极反应方程式:_____。



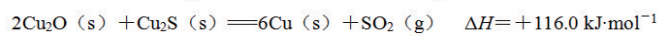
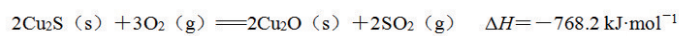
【答案】

- (1) 稀硫酸与碳酸钙反应会生成微溶物硫酸钙,覆盖在反应物表面,阻止反应进一步进行
 - (2) $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$
 - (3) 1:2
 - (4) 随溶液pH增大,平衡 $\text{H}_3\text{R} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{R}^- + \text{H}^+$ 向右移动,故H₃R的百分含量减小
- (2分) 6
- (5) $2\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- = 2\text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$
(或 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$)

【解析】(1)稀H₂SO₄与CaCO₃反应生成微溶性的CaSO₄,会阻止反应的进行。(2)CaSO₄是微溶的,加入Na₂CO₃后会转化成更难溶的CaCO₃,便于除去。(3)Fe³⁺氧化Sn²⁺生成Fe²⁺和Sn⁴⁺,根据得失电子守恒,确定关系为n(Sn²⁺):n(Fe³⁺)=1:2。(4)酸性条件下,H₃R最多,则曲线a表示H₃R,随着碱性增强,H₃R的浓度会变小,生成H₂R⁻,即曲线b为H₂R⁻。碱性继续增强,会依次生成HR²⁻和R³⁻,分别对应曲线c和d。HR²⁻的电离平衡为 $\text{HR}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^{3-}$, $K_{a3} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{R}^{3-})}{c(\text{HR}^{2-})}$,当pH=6时,c(R³⁻)=c(HR²⁻),此时K_{a3}=c(H⁺)=10⁻⁶,pK_{a3}=6。(5)Ca²⁺与CO₃²⁻反应生成CaCO₃沉淀,CO₃²⁻是由HCO₃⁻与OH⁻转化而成,故电解过程中需要产生OH⁻,则电极反应式为 $2\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- = 2\text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$ 。

【练习】铜及其化合物在工农业生产及日常生活中应用非常广泛。

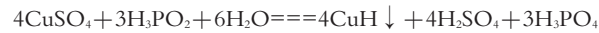
(1) 由辉铜矿制取铜的反应过程如下:



① 热化学方程式: $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cu}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

② 获得的粗铜需电解精炼,精炼时粗铜作_____极。

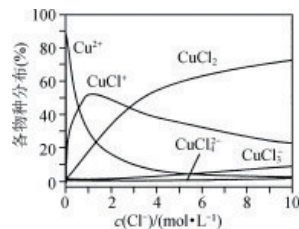
(2) 氢化亚铜是一种红色固体,可由下列反应制备:



① 该反应还原剂是_____ (填化学式)。

② 该反应每转移3 mol电子,生成CuH的物质的量为_____。

(3) 氯化铜溶液中铜各物种的分布分数(平衡时某物种的浓度占各物种浓度之和的分数)与c(Cl⁻)的关系如下图所示。



① 当c(Cl⁻)=9 mol·L⁻¹时,溶液中主要的3种含铜物种的浓度大小关系为_____。

② 在c(Cl⁻)=1 mol·L⁻¹的氯化铜溶液中,滴入AgNO₃溶液,含铜物种间转化的离子方程式为_____ (任写两个)。

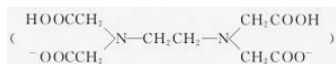
【答案】

(1) ① -217.4 ② 阳 (2) ① H₃PO₂ ② 1 mol

(3) ① c(CuCl₂)>c(CuCl⁺)>c(CuCl) ② $\text{CuCl}^+ + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow + \text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{CuCl}_2 + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow + \text{CuCl}^+$ 或 $\text{CuCl}_2 + 2\text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{AgCl} \downarrow$ (4分)

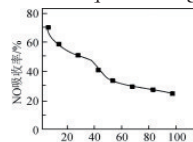
【解析】(1)①根据盖斯定律,将已知两个方程式相加后除以3得目标热化学方程式: $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cu}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -217.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。粗铜精炼是电解原理的运用,只有粗铜做阳极时,纯铜做阴极才能提纯。(2)在反应中: $4\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{CuH} \downarrow + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$,还原剂是化合价升高的物质,即H₃PO₄,该反应每转移3 mol电子,生成CuH的物质的量为1 mol。(3)氯化铜溶液中铜各物种的分布分数与Cl⁻浓度的关系如题图所示:当c(Cl⁻)=9 mol·L⁻¹时,过该点做垂线平行于纵轴,可得出大小关系。根据图像可以看出当c(Cl⁻)=1 mol·L⁻¹时,存在含有氯离子的物质有氯化铜和其阴、阳离子,据此写出方程式。

【变式】H₂Y²⁻是乙二胺四乙酸根



的简写,可与多种金属离子形成络合物。

I. H₂Y²⁻与Fe²⁺形成的络合物FeY²⁻可用于吸收烟气中的NO。其吸收原理:



将含NO的烟气以一定的流速通入起始温度为50℃的FeY²⁻溶液中。NO吸收率随通入烟气的变化如图。时间越长,NO吸收率越低的原因是_____。

(2) 生成的FeY²⁻(NO)(aq)可通过加入铁粉还原再生,其原理: $\text{FeY}^{2-}(\text{NO})(\text{aq}) + \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeY}^{2-}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ (未配平)。若吸收液再生消耗14 g铁粉,则所吸收的烟气中含有NO的物质的量为_____。

II. 络合铜(CuY²⁻)废水的处理一直是环境工程领域的研究热点。

(1) H₂Y²⁻与Cu²⁺、Fe³⁺、Ca²⁺络合情况如下表:

络合反应	lgK (K为平衡常数)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuY}^{2-} + 2\text{H}^+$	18.8
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{FeY}^{2-} + 2\text{H}^+$	25.1
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + 2\text{H}^+$	10.7

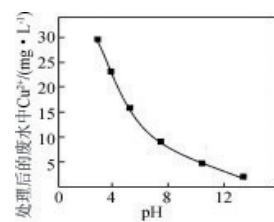
① 表中最不稳定的金属络合物是_____ (填化学式)。向含有络合铜(CuY²⁻)废水中加入一种黄色的盐溶液A可解离出Cu²⁺,则盐A中阳离子为_____ (填化学式)。

② 调节pH可将解离出的Cu²⁺转化为Cu(OH)₂沉淀,若要使c(Cu²⁺)≤2.2×10⁻⁴ mol·L⁻¹,pH应不低于_____ (常温下,K_{sp}[Cu(OH)₂]=2.2×10⁻²⁰)。

(2) 羟基自由基(·OH)、Na₂FeO₄都可氧化络合铜中的Y⁴⁻而使Cu²⁺得到解离。

① 酸性条件下,·OH可将Y⁴⁻(C₁₀H₁₂O₈N₂)⁴⁻氧化生成CO₂、H₂O、N₂。该反应的离子方程式为_____。

② Na₂FeO₄在酸性条件下不稳定。用Na₂FeO₄处理后的废水中Cu²⁺的浓度与pH的关系如图。pH越大,废水处理效果越好,这是因为_____。



【答案】

I. (1) 反应放热,温度升高,不利于NO的吸收;随着反应进行,FeY²⁻浓度降低

(2) 0.1 mol

II. (1) ① CaY²⁻ Fe³⁺ ② 6

(2) ① $40\cdot\text{OH} + \text{H}_{12}\text{C}_{10}\text{N}_2\text{O}_8^{4-} + 4\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 \uparrow + \text{N}_2 \uparrow + 28\text{H}_2\text{O}$

② 酸性越强,Na₂FeO₄越容易分解;pH越大,Cu²⁺更容易沉淀;Na₂FeO₄氧化Y⁴⁻,自身被还原成Fe³⁺,水解产生的Fe(OH)₃胶体有絮凝作用,使Cu(OH)₂更易沉降。

【解析】I. (1)吸收原理为放热反应,随着反应的进行,温度升高,NO的溶解度降低;图像横坐标为反应时间,所以从反应速率的影响角度考虑,随着反应的进行,吸收液的浓度降低,导致NO的吸收率降低。(2)配平反应方程式得 $2\text{FeY}^{2-}(\text{NO})(\text{aq}) \sim 5\text{Fe}$, n(NO)=n(Fe)=0.1 mol。

II. (1)①三个反应的平衡常数分别为1018.8、1025.1、1010.7,第三个反应的平衡常数最小,说明该平衡正向进行的程度较小,则最不稳定的是CaY²⁻,FeY²⁻最稳定,加入Fe³⁺,Fe³⁺与H₂Y²⁻能够生成更稳定的络合物FeY²⁻,导致第一个反应平衡左移,解离出Cu²⁺。②K_{sp}[Cu(OH)₂]=c(Cu²⁺)·c(OH⁻)=2.2×10⁻²⁰,c(OH⁻)≥10⁻⁸ mol·L⁻¹,pH应不低于6。(2)①酸性条件下,·OH可将Y⁴⁻(C₁₀H₁₂O₈N₂)⁴⁻氧化生成CO₂、H₂O、N₂,由得失电子守恒知该反应的离子方程式为 $40\cdot\text{OH} + \text{H}_{12}\text{C}_{10}\text{N}_2\text{O}_8^{4-} + 4\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 \uparrow + \text{N}_2 \uparrow + 28\text{H}_2\text{O}$ 。②酸性条件下Na₂FeO₄不稳定,容易分解,pH越大,Cu²⁺越容易生成沉淀,题给信息可知,Na₂FeO₄可氧化络合铜中的Y⁴⁻,FeO₄²⁻被还原为Fe³⁺能够形成胶体,胶体具有吸附性。

化学反应原理综合题,在历年高考考试说明中均界定为较难题,因为题中涉及的图像和图表太多,会给人一种无从下手的假象,对学生的应试心理是一种挑战。但当你真的沉下心来去看题,它考查的并不是一个复杂的系统问题,而是化学反应原理的不同角度、不同方面,涉及的知识并不复杂。即使是貌似复杂的图表,其实是传递了一种化工生产中的测量方法,而提出的问题常常比较简单。建议同学们在解题时,先看问题再看图表,这样获取的信息就更有针对性,不知不觉中,七个小题已经各个击破。