

2013 年高考“化学计算”分类例析

河南省鲁山县第三高级中学 (467300) 师殿峰

一、有关物质的量与阿伏加德罗常数的计算

例 1 (江苏化学卷) 设 N_A 为阿伏加德罗常数的值。下列说法正确的是()。

- A. 1 L $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaClO 溶液中含有 ClO^- 的数目为 N_A
- B. 78 g 苯含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键的数目为 $3N_A$
- C. 常温常压下, 14 g 由 N_2 与 CO 组成的混合气体含有的原子数目为 N_A
- D. 标准状况下, 6.72 L NO_2 与水充分反应转移的电子数目为 $0.1N_A$

解析 在 1 L $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaClO 溶液中, 由于 ClO^- 能够水解, 其物质的量 $n(\text{ClO}^-) < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L} = 1 \text{ mol}$, 即其含有 ClO^- 的数目小于 N_A , 则 A 项错误; 尽管 78 g 苯的物质的量为 1 mol ($78 \text{ g} \div 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \text{ mol}$), 但苯中没有 $\text{C}=\text{C}$ 双键(苯分子中的碳碳键是介于单键和双键之间的一种独特的键), 则 B 项错误; 因 N_2 与 CO 的摩尔质量均为 $28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且均为双原子分子, 而 14 g N_2 与 CO 的混合气体的物质的量为 0.5 mol ($14 \text{ g} \div 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.5 \text{ mol}$), 其含有的原子数目为 N_A , 则 C 项正确; 标准状况下 6.72 L NO_2 的物质的量为 0.3

mol ($6.72 \text{ L} \div 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.3 \text{ mol}$), 由反应 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ 可知, 0.3 mol NO_2 与水充分反应转移的电子数目为 $0.2N_A$, 则 D 项错误。

答案为 C。

例 2 (全国理综课标卷 II) N_0 为阿伏伽德罗常数的值。下列叙述正确的是()。

- A. 1.0 L $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAlO_2 水溶液中含有的氧原子数为 $2N_0$
- B. 12 g 石墨烯(单层石墨)中含有六元环的个数为 $0.5N_0$
- C. 25°C 时 $\text{pH}=13$ 的 NaOH 溶液中含有 OH^- 的数目为 $0.1N_0$
- D. 1 mol 的羟基与 1 mol 的氢氧根离子所含电子数均为 $9N_0$

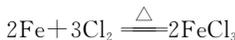
解析 $1.0 \text{ L } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAlO_2 水溶液中, 溶质的物质的量 $n(\text{NaAlO}_2) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L} = 1 \text{ mol}$, 1 mol NaAlO_2 中含有的氧原子数为 $2N_0$, 但溶剂 H_2O 中也含有氧原子, 即其水溶液中含有的氧原子数大于 $2N_0$, 则 A 项错误; 12 g (即 $12 \text{ g} \div 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

►干燥的 N_2 赶尽 Cl_2 , 将收集器密封。

请回答下列问题: (1) 装置 A 中反应的化学方程式为 _____; (2) 第③步加热后, 生成的烟状 FeCl_3 大部分进入收集器, 少量沉积在反应管 A 的右端。要使沉积的 FeCl_3 进入收集器, 第④步操作是 _____; (3) 操作步骤中, 为防止 FeCl_3 潮解所采取的措施有(填步骤序号) _____; (4) 装置 B 中的冷水作用为 _____; 装置 C 的名称为 _____; 装置 D 中 FeCl_2 全部反应完后, 因为失去吸收 Cl_2 的作用而失效, 写出检验 FeCl_2 是否失效的试剂: _____ (5) 虚线框内画出尾气吸收装置 E 并注明试剂;

II. 该组同学用装置 D 中的副产品 FeCl_3 溶液吸收 H_2S , 得到单质硫; 过滤后, 再以石墨为电极, 在一定条件下电解滤液。(6) FeCl_3 与 H_2S 反应的离子方程式为 _____; (7) 电解池中 H^+ 在阴极放电产生 H_2 , 阳极的电极反应为 _____; (8) 综合分析实验 II 的两个反应, 可知该实验有两个显著优点: ① H_2S 的原子利用率 100%; ② _____;

解析 (1) A 中反应的化学方程式:

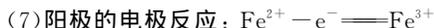
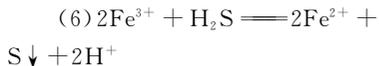


(2) 要使沉积的 FeCl_3 进入收集器, 根据 FeCl_3 加热易升华的性质, 第④的操作应该是: 在沉积的 FeCl_3 固体下方加热。

(3) 为防止 FeCl_3 潮解所采取的措施有②通入干燥的 Cl_2 , ⑤用干燥的 N_2 赶尽 Cl_2 ,

(4) B 中的冷水作用是冷却 FeCl_3 使其沉积, 便于收集产品; 装置 C 的名称为干燥管, 装置 D 中 FeCl_2 全部反应完后, 因为失去吸收 Cl_2 的作用而失效, 检验 FeCl_2 是否失效就是检验二价铁离子, 最好用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液, 也可以用酸性高锰酸钾溶液检验。

(5) 吸收的是氯气, 不用考虑防倒吸



(8) 该实验的另一个优点是 FeCl_3 可以循环利用。

(收稿日期: 2013-12-14)



=1 mol)石墨烯含有 N_0 个 C 原子,石墨烯中每一个六边形含有 2 个 C 原子(因每一个 C 原子为三个六边形共用,即每一个六边形含有的 C 原子数为 $6 \div 3 = 2$),其含有六元环的个数为 $0.5N_0$ ($N_0 \div 2 = 0.5N_0$),则 B 项正确;对于 C 项,题目没有给出溶液的体积,无法计算溶液中含有 OH^- 的数目,则 C 项错误;羟基($-\text{OH}$)和氢氧根离子(OH^-)中分别含有 9 个和 10 个电子,即 1 mol 的羟基与 1 mol 的氢氧根离子所含电子数分别为 $9N_0$ 和 $10N_0$,则 D 项错误.故答案为 B.

二、有关氧化还原反应的计算

例 3 (上海化学卷)汽车剧烈碰撞时,安全气囊中发生反应 $10\text{NaN}_3 + 2\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + 5\text{Na}_2\text{O} + 16\text{N}_2 \uparrow$.若氧化产物比还原产物多 1.75 mol,则下列判断正确的是().

- A. 生成 40.0 L N_2 (标准状况)
- B. 有 0.250 mol KNO_3 被氧化
- C. 转移电子的物质的量为 1.25 mol
- D. 被氧化的 N 原子的物质的量为 3.75 mol

解析 根据反应方程式可知, NaN_3 是还原剂, KNO_3 是氧化剂, N_2 既是氧化产物又是还原产物(每生成 16 mol N_2 ,其中 15 mol 是氧化产物,1 mol 是还原产物),每生成 16 mol N_2 ,则氧化产物比还原产物多 14 mol,转移电子的物质的量为 10 mol,被氧化的 N 原子的物质的量为 30 mol,有 2 mol KNO_3 被还原;现氧化产物比还原产物多 1.75 mol,则生成 N_2 的物质的量为 $16 \text{ mol} \times (1.75 \text{ mol}/14 \text{ mol}) = 2 \text{ mol}$ (其在标准状况下的体积为 44.8L),有 0.250 mol(即 $2 \text{ mol} \times 1.75 \text{ mol}/14 \text{ mol} = 0.250 \text{ mol}$) KNO_3 被还原,转移电子的物质的量为 $10 \text{ mol} \times (1.75 \text{ mol}/14 \text{ mol}) = 1.25 \text{ mol}$,被氧化的 N 原子的物质的量为 $30 \text{ mol} \times (1.75 \text{ mol}/14 \text{ mol}) = 3.75 \text{ mol}$.故答案为 C、D.

例 4 (全国理综课标卷 I,节选)结晶水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)成品的纯度用高锰酸钾法测定.称量草酸成品 0.250 g 溶于水,用 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性 KMnO_4 溶液滴定,至浅粉红色不消褪,消耗 KMnO_4 溶液 15.00 mL,列式计算该成品的纯度_____.

解析 设样品中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 m .因 $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_2$;根据得失电子守恒原则得关系式“ $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim 2\text{KMnO}_4$ ”,则 $5 \times 126 \text{ g} : 2 \text{ mol} = m : 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.00 \times 10^{-3} \text{ L}$,解得 $m = \frac{0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.00 \times 10^{-3} \times 5 \times 126 \text{ g}}{2 \text{ mol}}$,

则其纯度为 $\frac{0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 5 \times 126 \text{ g}}{2 \text{ mol} \times 0.250 \text{ g}} \times 100\% = 94.5\%$. 答案为:94.5%.

三、有关溶液 pH 的计算

例 5 (全国理综课标卷 II)室温时, $\text{M}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$, $K_{\text{sp}} = a$; $c(\text{M}^{2+}) = b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液的 pH 等于().

- A. $\frac{1}{2} \lg(\frac{b}{a})$
- B. $\frac{1}{2} \lg(\frac{a}{b})$
- C. $14 + \frac{1}{2} \lg(\frac{a}{b})$
- D. $14 + \frac{1}{2} \lg(\frac{b}{a})$

解析 因 $K_{\text{sp}} = c(\text{M}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = b \cdot c^2(\text{OH}^-) = a$,解得 $c(\text{OH}^-) = (\frac{a}{b})^{\frac{1}{2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
则 $c(\text{H}^+) = \frac{1 \times 10^{-14}}{(\frac{a}{b})^{\frac{1}{2}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-14} \times (\frac{a}{b})^{-\frac{1}{2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $\text{pH} = -\lg\{1 \times 10^{-14} \times (\frac{a}{b})^{-\frac{1}{2}}\} = 14 + \frac{1}{2} \lg(\frac{a}{b})$. 故答案为 C.

四、有关反应热的计算

例 6 (海南化学卷)已知下列反应的热化学方程式:
 $6\text{C}(\text{s}) + 5\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{N}_2(\text{g}) + 9\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons$

- $2\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3 \quad \Delta H_1 \quad \text{①}$
- $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 \quad \text{②}$
- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3 \quad \text{③}$

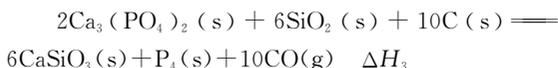
则反应 $4\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3 \rightleftharpoons 12\text{CO}_2(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 6\text{N}_2(\text{g})$ 的 ΔH 为().
A. $12\Delta H_3 + 5\Delta H_2 - 2\Delta H_1$ B. $2\Delta H_1 - 5\Delta H_2 - 12\Delta H_3$
C. $12\Delta H_3 - 5\Delta H_2 - 2\Delta H_1$ D. $\Delta H_1 - 5\Delta H_2 - 12\Delta H_3$

解析 根据盖斯定律,将③式 $\times 12 +$ ②式 $\times 5 -$ ①式 $\times 2$ 得:
 $4\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3 \rightleftharpoons 12\text{CO}_2(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 6\text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta H = 12\Delta H_3 + 5\Delta H_2 - 2\Delta H_1$. 故答案为 A.

例 7 (江苏化学卷,节选)磷是地壳中含量较为丰富的非金属元素,主要以难溶于水的磷酸盐[如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等]形式存在.它的单质和化合物在工农业生产中有着重要的应用.白磷(P_4)可由 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、焦炭和 SiO_2 在一定条件下反应获得.相关热化学方程式如下:

- $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 10\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 6\text{CaO}(\text{s}) + \text{P}_4(\text{s}) + 10\text{CO}(\text{g})$
- $\Delta H_1 = +3359.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{①}$
- $\text{CaO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3(\text{s})$

$$\Delta H_2 = -89.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{②}$$



则 $\Delta H_3 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

解析 根据盖斯定律,将①式+②式×6得③式:
 $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 6\text{SiO}_2(\text{s}) + 10\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 6\text{CaSiO}_3(\text{s}) + \text{P}_4(\text{s}) + 10\text{CO}(\text{g})$
 $\Delta H_3 = (+3359.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-89.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 6 = +2821.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 故答案为: +2821.6.

五、有关沉淀溶解平衡的计算

例 8 (全国理综课标卷 I) 已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 7.7 \times 10^{-13}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9 \times 10^{-11}$. 某溶液中含有 Cl^- 、 Br^- 和 CrO_4^{2-} , 浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 向该溶液中逐滴加入 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液时, 三种阴离子产生沉淀的先后顺序为().

- A. Cl^- 、 Br^- 、 CrO_4^{2-} B. CrO_4^{2-} 、 Br^- 、 Cl^-
 C. Br^- 、 Cl^- 、 CrO_4^{2-} D. Br^- 、 CrO_4^{2-} 、 Cl^-

解析 设 Cl^- 、 Br^- 、 CrO_4^{2-} 刚开始沉淀时所需银离子的浓度分别为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $z \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 根据 K_{sp} 可得: $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 0.01x = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 0.01y = 7.7 \times 10^{-13}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 0.01z^2 = 9 \times 10^{-11}$, 解得 $x = 1.56 \times 10^{-8}$, $y = 7.7 \times 10^{-11}$, $z = 3 \times 10^{-4.5}$, 即 $y < x < z$; 因开始沉淀时所需要的银离子浓度越小越先沉淀, 则三种阴离子产生沉淀的先后顺序为 Br^- 、 Cl^- 、 CrO_4^{2-} . 故答案为 C.

六、有关化学反应速率的计算

例 9 (上海化学卷, 节选) 制备 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的反应为 $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) \xrightleftharpoons{50^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$, 已知在一定条件下的 2L 密闭容器中制备 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 粗镍(纯度 98.5%, 所含杂质不与 CO 反应) 剩余质量和反应时间的关系如图 1 所示. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 在 0~10 min 的平均反应速率为 _____.

时间 t/h	0	1	2	4	8	16	20	25	30
总压强 $p/100\text{kPa}$	4.91	5.58	6.32	7.31	8.54	9.50	9.52	9.53	9.53

回答下列问题:

(1) 提高 A 的平衡转化率应采取的措施为 _____.

(2) 由总压强 p 和起始压强 p_0 计算反应物 A 的转化率 $\alpha(A)$ 的表达式为 _____. 平衡时 A 的转化率为 _____, 列式并计算反应的平衡常数 K _____.

解析 (1) 欲提高 A 的平衡转化率, 应使平衡向右移动, 根据勒夏特列原理可知, 应采取的措施为

解析 由图 1 信息

可知, 10 min 时参加反应的 Ni 的物质的量为 $(100 \text{ g} - 41 \text{ g}) \div 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \text{ mol}$; 由反应可知, 生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的物质的量为 1 mol, 即 $\Delta c[\text{Ni}(\text{CO})_4] = 1 \text{ mol} \div 2 \text{ L} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

则由公式 $v = \Delta c / \Delta t$ 得, $v[\text{Ni}(\text{CO})_4] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \div 10 \text{ min} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. 故答案为: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

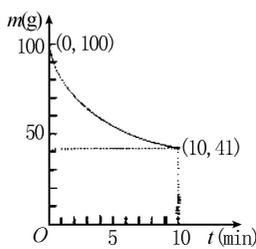


图 1

例 10 (重庆理综卷) 化学在环境保护中起着十分重要的作用, 催化反硝化法和电化学降解法可用于治理水中硝酸盐的污染. 催化反硝化法中, H_2 能将 NO_3^- 还原为 N_2 , 25°C 时, 反应进行 10 min, 溶液的 pH 由 7 变为 12. 上述反应离子方程式为 _____, 其平均反应速率 $v(\text{NO}_3^-)$ 为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

解析 因 H_2 将 NO_3^- 还原为 N_2 时溶液的 pH 变大, 则有 OH^- 生成, 根据守恒原则可得其反应离子方程式为 $2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{N}_2 + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$; 因 25°C 时, 反应进行 10 min, 溶液的 pH 由 7 变为 12, 即 $\Delta c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 则由公式 $v = \Delta c / \Delta t$ 得, $v(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \div 10 \text{ min} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 再由反应离子方程式可知, $v(\text{NO}_3^-) = v(\text{OH}^-) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. 故答案为: $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

七、有关化学平衡的计算

例 11 (全国理综课标卷 II, 节选) 在 1.0 L 密闭容器中放入 0.10 mol A(g), 在一定温度进行如下反应:



反应时间(t)与容器内气体总压强(p)的数据见下表:

升高温度、降低压强.

(2) 设起始时 A 的物质的量为 n . 则

$\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$	物质的量 的差量(增加)
1 mol	1 mol
$n \times \alpha(A)$	$n \times \alpha(A)$

根据阿伏加德罗定律可知, $\frac{n}{n+n \cdot \alpha(A)} = \frac{p_0}{p}$,

解得 $\alpha(A) = (\frac{p}{p_0} - 1) \times 100\%$; 将 $p_0 = 4.91 \times 100 \text{ kPa}$, $p = 9.53 \times 100 \text{ kPa}$ 代入得,

$$\alpha(A) = (\frac{9.53 \times 100 \text{ kPa}}{4.91 \times 100 \text{ kPa}} - 1) \times 100\% = 94.1\%$$

	$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$		
起始物质的量浓度 (mol · L ⁻¹)	0.10	0	0
转化物质的量浓度 (mol · L ⁻¹)	0.10 × 94.1% = 0.0941	0.0941	0.0941
平衡物质的量浓度 (mol · L ⁻¹)	0.0059	0.0941	0.0941

$$K = \frac{c(B) \cdot c(C)}{c(A)} = \frac{0.0941 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.0941 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.0059 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故答案为:(1)升高温度,降低压强;(2)($\frac{p}{p_0} - 1$) × 100%, 94.1%, 1.5 mol · L⁻¹ (计算过程见解析).

八、有关化学反应速率和化学平衡的计算

例 12 (四川理综卷)在一定温度下,将气体 X 和气体 Y 各 0.16 mol 充入 10 L 恒容密闭容器中,发生反应 $X(g) + Y(g) \rightleftharpoons 2Z(g) \quad \Delta H < 0$,一段时间后达到平衡,反应过程中测定的数据如下表:

t/min	2	4	7	9
n(Y)/mol	0.12	0.11	0.10	0.10

下列说法正确的是()。

- A. 反应前 2 min 的平均速率 $v(Z) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- B. 其他条件不变,降低温度,反应达到新平衡前 $v(\text{逆}) > v(\text{正})$
- C. 该温度下此反应的平衡常数 $K = 1.44$
- D. 其他条件不变,再充入 0.2 mol Z,平衡时 X 的体积分数增大

解析 反应头 2 min, $\Delta c(Y) = (0.16 \text{ mol} - 0.12 \text{ mol}) \div 10 \text{ L} = 0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则由公式 $v = \Delta c / \Delta t$ 得, $v(Y) = 0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \div 2 \text{ min} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 再由反应可知, $v(Z) = 2v(Y) = 2 \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. 因该可逆反应的正反应为放热反应,其他条件不变,降低温度,平衡正向移动,

反应达到新平衡前 $v(\text{正}) > v(\text{逆})$. 因该可逆反应反应前后气体的物质的量不变,其他条件不变,再充入 0.2 mol Z,平衡时 X 的体积分数不变;由题意可知,起始时, $c(X) = c(Y) = 0.16 \text{ mol} \div 10 \text{ L} = 0.016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 平衡时, $c(X) = c(Y) = 0.10 \text{ mol} \div 10 \text{ L} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 则平衡时 $c(Z) = 2 \times (0.016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 从而得该温度下此反应的平衡常数 $K = \frac{(0.012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2}{0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.44$. 答案 C.

例 13 (海南化学卷)反应 $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ 在容积为 1.0 L 的密闭容器中进行, A 的初始浓度为 0.050 mol · L⁻¹. 温度 T₁ 和 T₂ 下 A 的浓度与时间关系如图 2 所示. 回答下列问题:

- (1) 上述反应的温度 T₁ ____ T₂, 平衡常数 K(T₁) ____ K(T₂). (填“大于”、“小于”或“等于”)

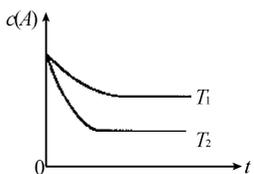


图 2

- (2) 若温度 T₂ 时, 5 min 后反应达到平衡, A 的转化率为 70%, 则:

- ① 平衡时体系总的物质的量为 ____.
- ② 反应的平衡常数 $K =$ ____.
- ③ 0~5 min 区间的平均反应速率 $v(A) =$ ____.

解析 (1) 根据图中信息, 应用“先拐先平数值大”的规律可知, T₂ 时先达到平衡(所用时间短), 反应速率大、温度高; 而温度越高 c(A) 越小, 即温度升高, 平衡右移, 则正反应为吸热反应, 升温 K 将增大.

	$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$		
起始物质的量浓度 (mol · L ⁻¹)	0.050	0	0
转化物质的量浓度 (mol · L ⁻¹)	0.050 × 70% = 0.035	0.035	0.035
平衡物质的量浓度 (mol · L ⁻¹)	0.015	0.035	0.035

则平衡时体系总的物质的量为 $(0.015 + 0.035 + 0.035) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.0 \text{ L} = 0.085 \text{ mol}$, 反应的平衡常数

$$K = \frac{c(B) \cdot c(C)}{c(A)} = \frac{0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.82 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由公式 $v = \Delta c / \Delta t$ 得, 反应在 0~5 min 区间的

平均反应速率 $v(A) = 0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \div 5 \text{ min} = 0.007 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

故答案为:(1)小于,小于;(2)①0.085 mol;

②0.082 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ③0.007 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

九、有关确定化学式的计算

例 14 (江苏化学卷,节选)硫酸镍铵 $[(\text{NH}_4)_x\text{Ni}_y(\text{SO}_4)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 可用于电镀、印刷等领域.某同学为测定硫酸镍铵的组成,进行如下实验:①准确称取 2.3350 g 样品,配制成 100.00 mL 溶液 A;②准确量取 25.00 mL 溶液 A,用 $0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 标准溶液滴定其中的 Ni^{2+} (离子方程式为 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{NiY}^{2-} + 2\text{H}^+$),消耗 EDTA 标准溶液 31.25 mL;③另取 25.00 mL 溶液 A,加足量的 NaOH 溶液并充分加热,生成 NH_3 56.00 mL (标准状况).通过计算确定硫酸镍铵的化学式(写出计算过程).

解析 由题意可知, $n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 31.25 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.250 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_3) = 56.00 \times 10^{-3} \text{ L} \div 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}$;根据电荷守恒原理得, $2n(\text{SO}_4^{2-}) = 2n(\text{Ni}^{2+}) + n(\text{NH}_4^+)$,即 $n(\text{SO}_4^{2-}) = [2n(\text{Ni}^{2+}) + n(\text{NH}_4^+)] \div 2 = (2 \times 1.250 \times 10^{-3} \text{ mol} + 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}) \div 2 = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}$;则, $m(\text{Ni}^{2+}) = 1.250 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.07375 \text{ g}$, $m(\text{NH}_4^+) = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.04500 \text{ g}$, $m(\text{SO}_4^{2-}) = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.2400 \text{ g}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = [2.3350 \text{ g} \times (25.00 \text{ mL} \div 100.00 \text{ mL}) - 0.07375 \text{ g} - 0.04500 \text{ g} - 0.2400 \text{ g}] \div 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.250 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

从而得, $x : y : m : n = n(\text{NH}_4^+) : n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{SO}_4^{2-}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol} : 1.250 \times 10^{-3} \text{ mol} : 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol} : 1.250 \times 10^{-2} \text{ mol} = 2 : 1 : 2 : 10$,故硫酸镍铵的化学式为 $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

答案为: $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

例 15 (海南化学卷,节选) $\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水数目可通过重量法来确定:①称取 1.222 g 样品,置于小烧杯中,加入适量稀盐酸,加热溶解,边搅拌边滴加稀硫酸到沉淀完全,静置;②过滤并洗涤沉淀;③将盛有沉淀的滤纸包烘干中温灼烧;转入高温炉中,反复灼烧到恒重,称得沉淀质量为 1.165 g.计算 $\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中的 $x =$ ____ (要求计算过程).

解析 由题意可知,样品中 BaCl_2 的物质的量 $n(\text{BaCl}_2) = n(\text{BaSO}_4) = 1.165 \text{ g} \div 233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} =$

$5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$,其质量为 $m(\text{BaCl}_2) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 208 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.040 \text{ g}$;则样品中 H_2O 的物质的量 $n(\text{H}_2\text{O}) = (1.222 \text{ g} - 1.040 \text{ g}) \div 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0101 \text{ mol}$;从而得 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{BaCl}_2) = 0.0101 \text{ mol} : 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol} = 2.02 \approx 2$,即 $x = 2$.故答案为:2(计算过程见解析).

十、有关混合物的计算

例 16 (四川理综卷)1.52g 铜镁合金完全溶解于 50 mL 密度为 $1.40 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、质量分数为 63% 的浓硝酸中,得到 NO_2 和 N_2O_4 的混合气体 1120 mL (标准状况),向反应后的溶液中加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,当金属离子全部沉淀时,得到 2.54 g 沉淀,下列说法不正确的是().

A. 该合金中铜与镁的物质的量之比是 2 : 1

B. 该浓硝酸中 HNO_3 的物质的量浓度是 $14.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C. NO_2 和 N_2O_4 的混合气体中, NO_2 的体积分数是 80%

D. 得到 2.54 g 沉淀时,加入 NaOH 溶液的体积是 600 mL

解析 A 项,向反应后的溶液中加入 NaOH 溶液,生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,则 $m[\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2] = m(\text{铜镁合金}) + m(\text{OH}^-) = 1.52 \text{ g} + m(\text{OH}^-) = 2.54 \text{ g}$;且根据电荷守恒原理可知,铜镁失去电子的物质的量 $n(e^-) = n(\text{OH}^-) = m(\text{OH}^-) \div 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = (2.54 \text{ g} - 1.52 \text{ g}) \div 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.06 \text{ mol}$;设合金中铜和镁的物质的量分别为 $n(\text{Cu})$ 和 $n(\text{Mg})$,则 $n(\text{Cu}) \times 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + n(\text{Mg}) \times 24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.52 \text{ g}$ (合金的质量)……①, $n(\text{Cu}) \times 2 + n(\text{Mg}) \times 2 = 0.06 \text{ mol}$ (合金失去电子的物质的量)……②,解方程组①②得, $n(\text{Cu}) = 0.02 \text{ mol}$, $n(\text{Mg}) = 0.01 \text{ mol}$,从而得 $n(\text{Cu}) : n(\text{Mg}) = 0.02 \text{ mol} : 0.01 \text{ mol} = 2 : 1$,A 项正确. B 项, $c(\text{HNO}_3) = (1000 \text{ mL} \times 1.40 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 63\%) \div 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 14.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,B 项正确. C 项,因 $n(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4) = 1.12 \text{ L} \div 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.05 \text{ mol}$,设 NO_2 和 N_2O_4 的混合气体中 NO_2 的物质的量为 $n(\text{NO}_2)$,则 N_2O_4 的物质的量为 $[0.05 \text{ mol} - n(\text{NO}_2)]$;根据得失电子守恒原则得, $n(\text{NO}_2) \times 1 + [0.05 \text{ mol} - n(\text{NO}_2)] \times 2 = 0.06 \text{ mol}$,解得 $n(\text{NO}_2) = 0.04 \text{ mol}$,根据阿伏加德罗定律得混合气体中 NO_2 的体积分数为 $(0.04 \text{ mol} \div 0.05 \text{ mol}) \times 100\% = 80\%$,则 C 项正确. D 项,得到 2.54g 沉淀时,溶液中的溶质只有 NaNO_3 ,根据守

恒原则得 $n(\text{NaOH}) = n(\text{NaNO}_3) = n(\text{HNO}_3) - n(\text{NO}_2) - n(\text{N}_2\text{O}_4) \times 2 = 14.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.050 \text{ L} - 0.04 \text{ mol} - 0.01 \text{ mol} \times 2 = 0.64 \text{ mol}$, 从而得 $V(\text{NaOH}) = 0.64 \text{ mol} \div 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.64 \text{ L} = 640 \text{ mL}$, 则 D 不正确. 故答案为 D.

例 17 (上海化学卷) 一定量的 CuS 和 Cu_2S 的混合物投入足量的 HNO_3 中, 收集到气体 $V \text{ L}$ (标准状况), 向反应后的溶液中加入足量 NaOH, 产生蓝色沉淀, 过滤, 洗涤, 灼烧, 得到 CuO 12.0 g, 若上述气体为 NO 和 NO_2 的混合物, 且体积比为 1 : 1, 则 V 可能为().

A. 9.0 L B. 13.5 L C. 15.7 L D. 16.8 L

解析 若全部是 CuS, 其物质的量为 $n(\text{CuS}) = n(\text{CuO}) = 12 \text{ g} \div 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.15 \text{ mol}$; 设生成 NO 和 NO_2 的物质的量均为 x (下同). 因 $\text{HNO}_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}$, $\text{HNO}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2$, $\text{CuS} - 8\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; 根据得失电子守恒原则得, $3x + x = 0.15 \text{ mol} \times 8$, 解得 $x = 0.3 \text{ mol}$; 得气体体积 $V = (0.3 \text{ mol} + 0.3 \text{ mol}) \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 13.44 \text{ L}$. 若全部是 Cu_2S , 其物质的量为 $n(\text{Cu}_2\text{S}) = 1/2 \times n(\text{CuO}) = 1/2 \times (12 \text{ g} \div 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0.075 \text{ mol}$; 因 $\text{HNO}_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}$, $\text{HNO}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2$, $\text{Cu}_2\text{S} - 10\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$; 根据得失电子守恒原则得, $3x + x = 0.075 \text{ mol} \times 10$, 解得 $x = 0.1875 \text{ mol}$; 从而得气体体积 $V = (0.1875 \text{ mol} + 0.1875 \text{ mol}) \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.4 \text{ L}$. 因实际是 CuS 和 Cu_2S 的混合物, 则 $8.4 \text{ L} < V < 13.44 \text{ L}$. 答案为 A.

十一、有关化学综合计算

例 18 (上海化学卷) 碳酸氢钠俗称“小苏打”, 是氨碱法和联合制碱法制纯碱的中间产物, 可用作膨松剂, 制酸剂, 灭火剂等. 工业上用纯碱溶液碳酸化制取碳酸氢钠.

(1) 某碳酸氢钠样品中含有少量氯化钠. 称取该样品, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸滴定, 耗用盐酸 20.00 mL. 若改用 $0.05618 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸滴定, 需用硫酸 _____ mL (保留两位小数). (2) 某溶液组成如表 1:

表 1

化合物	Na_2CO_3	NaHCO_3	NaCl
质量(kg)	814.8	400.3	97.3

向该溶液通入二氧化碳, 析出碳酸氢钠晶体. 取析出晶体后溶液组成如表 2:

表 2

化合物	Na_2CO_3	NaHCO_3	NaCl
质量(kg)	137.7	428.8	97.3

计算析出碳酸氢钠晶体的质量 (保留 1 位小数).

(3) 将组成如表二的溶液加热, 使碳酸氢钠部分分解, 溶液中 NaHCO_3 的质量由 428.8 kg 降为 400.3 kg, 补加适量碳酸钠, 使溶液组成回到表一状态. 计算补加的碳酸钠质量 (保留 1 位小数).

(4) 某种由碳酸钠和碳酸氢钠组成的晶体 452 kg 溶于水, 然后通入二氧化碳, 吸收二氧化碳 $44.8 \times 10^3 \text{ L}$ (标准状况), 获得纯的碳酸氢钠溶液, 测得溶液中含碳酸氢钠 504 kg. 通过计算确定该晶体的化学式.

解析 (1) 设需用硫酸的体积为 $V(\text{硫酸})$. 由关系式“ $2\text{NaHCO}_3 \sim 2\text{HCl} \sim \text{H}_2\text{SO}_4$ ”得, $2 \text{ mol} : 1 \text{ mol} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} : 0.05618 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V(\text{硫酸})$, 解得 $V(\text{硫酸}) = 17.80 \times 10^{-3} \text{ L}$.

(2) 由题意可知, 参加反应的 Na_2CO_3 的质量为 $(814.8 \text{ kg} - 137.7 \text{ kg}) = 677.1 \text{ kg}$; 再由反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$ 可知, 生成 NaHCO_3 的质量为 $(677.1 \text{ kg} \times 168 \text{ kg} \div 106 \text{ kg}) = 1073.1 \text{ kg}$; 则析出的碳酸氢钠晶体的质量为 $(1073.1 \text{ kg} + 400.3 \text{ kg}) - 428.8 \text{ kg} = 1044.6 \text{ kg}$.

(3) 由题意可知, 参加反应的 NaHCO_3 的质量为 $(428.8 \text{ kg} - 400.3 \text{ kg}) = 28.5 \text{ kg}$; 再由反应 $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 可知, 生成 Na_2CO_3 的质量为 $(28.5 \text{ kg} \times 106 \text{ kg} \div 168 \text{ kg}) = 18.0 \text{ kg}$; 则补加的碳酸钠质量为 $(814.8 \text{ kg} - 137.7 \text{ kg} - 18.0 \text{ kg}) = 659.1 \text{ kg}$.

(4) 设该晶体的化学式为 $x\text{NaHCO}_3 \cdot y\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. 因参加反应的二氧化碳的物质的量为 $n(\text{CO}_2) = (44.8 \times 10^3 \text{ L} \div 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2 \times 10^3 \text{ mol}$, 则由反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$ 可知, 参加反应 (即 452 kg 晶体中) 的 Na_2CO_3 的物质的量为 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{CO}_2) = 2 \times 10^3 \text{ mol}$, 生成 NaHCO_3 的物质的量为 $n(\text{NaHCO}_3) = 2n(\text{CO}_2) = 2 \times 2 \times 10^3 \text{ mol} = 4 \times 10^3 \text{ mol}$; 则 452 kg 晶体中 NaHCO_3 的物质的量为 $(504 \times 10^3 \text{ g} - 4 \times 10^3 \text{ mol} \times 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \div 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \times 10^3 \text{ mol}$, 452 kg 晶体中 H_2O 的物质的量为 $(452 \times 10^3 \text{ g} - 2 \times 10^3 \text{ mol} \times 106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 10^3 \text{ mol} \times 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \div 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4 \times 10^3 \text{ mol}$; 从而得 $x : y : z = 2 \times 10^3 \text{ mol} : 2 \times 10^3 \text{ mol} : 4 \times 10^3 \text{ mol} = 1 : 1 : 2$, 即该晶体的化学式为 $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

故答案为: (1) 17.80 mL; (2) 1044.6 kg;

(3) 659.1 kg; (4) $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(收稿日期: 2014-01-20)