



池将太阳能转化为电能,故 B 错误;正十一烷属于饱和烃,故 C 错误;塑料属于有机合成材料,故 D 错误。

3. C 【解析】HClO 中 O 原子分别与 H、Cl 原子间以共价键结合,因此 HClO 的电子式为 $\text{H} : \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{Cl}} :$, A 正确;中子数为 10、质子数为 8 的 O 原子,其质量数为 $10+8=18$,该原子表示为 $^{18}_8\text{O}$, B 正确;根据 VSEPR 模型计算, NH_3 分子中 N 原子上有 1 个孤电子对,每个 N 原子还连接 3 个 H 原子,因此 NH_3 的 VSEPR 模型为四面体形, C 错误;基态 N 原子的价层电子排布为 $2s^2 2p^3$,其价层电子排布图为 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2s & 2p & \\ \hline \end{array}$, D 正确。

4. B 【解析】碳纳米管是碳单质的一种特殊结构,是一种新型非金属材料, A 正确;由图可知,掺杂 B、N 过程中,有旧键断裂和新键形成,属于化学变化, B 错误;该材料作催化剂,能降低 N_2 成为活化分子所需要的能量, C 正确;该过程实现了氮气转变成氨气,属于氮的固定中的人工固氮, D 正确。
5. A 【解析】次氯酸的结构式: $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$, 故 A 错误; H_2 分子中为 s-s σ 键,电子云轮廓图为 $\text{O} \cdot$, 故 B 正确; H_2S 分子中含有 2 个 σ 键, 2 个孤电子对, 为 sp^3 杂化, 故 VSEPR 模型为 O , 故 C 正确; MgCl_2 为离子化合物, 故形成过程为 $\text{Cl} : + \times \text{Mg} \times + \text{Cl} : \longrightarrow [\text{Cl}]^- \text{Mg}^{2+} [\text{Cl}]^-$, 故 D 正确。

微专题 2 STSE 与传统文化中的化学价值

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

1. A 【解析】虽然氮气在一定的条件下可以与氢气反应,而且是放热反应,但由于 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键能很大,该反应的速率很慢,氢气不能在氮气中燃烧,在短时间内不能产生大量的热量和大量的气体,因此,液氮-液氢不能作为火箭推进剂, A 符合题意;氢气可以在氧气中燃烧,反应速率很快且放出大量的热、生成大量气体,因此,液氧-液氢能作为火箭推进剂, B 不符合题意;肼和 NO_2 在一定的条件下可以发生剧烈反应,该反应放出大量的热,且生成大量气体,因此,液态 NO_2 -肼能作为火箭推进剂, C 不符合题意;煤油可以在氧气中燃烧,反应速率很快且放出大量的热,生成大量气体,因此,液氧-煤油能作为火箭推进剂, D 不符合题意。
2. A 【解析】常见的脂肪酸有:硬脂酸($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)、油酸($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$),二者相对分子质量虽大,但没有达到高分子化合物的范畴,不属于有机高分子, A 错误;嫦娥石含有金属元素 Y、Ca、Fe,又含有磷酸根离子,故属于无机盐, B 正确;电池是一种可以将其他能量转化为电能的装置,钙钛矿太阳能电池可以将太阳能转化为电能, C 正确;聚四氟乙烯塑料被称为塑料王,耐酸、耐碱,不会被海水腐蚀, D 正确。
3. B 【解析】花岗岩以石英、云母和长石为主要成分,属于无机非金属材料, A 正确;碳纤维指的是含碳量在 90% 以上的

高强度高模量纤维,属于无机非金属材料, B 错误;金属奖牌属于合金材料, C 正确;聚乙烯属于有机高分子材料, D 正确。

4. D 【解析】根据金属活动性顺序,铜的金属活动性大于银, A 项正确;通过揉搓,手上的汗水可提供电解质溶液, B 项正确;氧化银转化为单质银,银的金属活动性较弱,银丝可长时间保持光亮, C 项正确;铜的金属活动性比铝弱,氧化铝不能被铜还原为单质铝,因此铜不会变黑, D 项错误。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

命题角度一

- 例 1 B 【解析】苯甲酸钠可用作食品防腐剂,主要是因为其具有抑制微生物生长的作用,且苯甲酸钠水解使溶液呈碱性, A 错误;豆浆属于胶体,其能产生丁达尔效应是由于胶体粒子对光线的散射, B 正确; SO_2 能和有色物质结合生成无色物质,故 SO_2 可用于漂白丝织品, C 错误;维生素 C 具有很强的还原性,易被氧化,从而防止水果被氧化,故可用作水果罐头的抗氧化剂, D 错误。

迁移应用 A 【解析】燃煤脱硫只能减少 SO_2 的排放,不能减少 CO_2 的排放, A 错误;煤的干馏是将煤隔绝空气加强热使之分解的过程,属于化学变化,石油裂解是将长链烃分解成短链烃的过程,也属于化学变化,海带中的碘元素是化合态,从海带中提取碘单质的过程,涉及化学变化, B 正确;棉布衣物主要成分为纤维素,其中所含有的羟基可与水分子间形成氢键, C 正确; CO_2 合成淀粉过程中碳元素化合价降低,发生了还原反应, D 正确。

命题角度二

- 例 2 C 【解析】“四羊方尊”为青铜器,主要材质为铜锡合金, A 正确;竹木简牍由竹子、木头等原料制成,竹子、木头的主要成分为纤维素, B 正确;蔡伦用碱液制浆法造纸,将原料放在碱液中蒸煮,发生反应使原有的粗浆纤维变成细浆,该过程涉及化学变化, C 错误;陶瓷是以黏土(主要成分为含水的铝硅酸盐)为主要原料,在高温下烧结而成的, D 正确。

迁移应用 B 【解析】陶瓷茶杯主要成分为硅酸盐, A 正确;去除茶中茶渣的操作为过滤, B 错误;蛋黄中含少量蛋白质,在加热时发生了蛋白质的变性, C 正确;铁器生锈主要是因为发生了吸氧腐蚀, D 正确。

高考 精准练

精准试题 明晰考向 精准训练

1. D 【解析】光纤的主要材质为二氧化硅, A 错误;沥青属于有机材料, B 错误;甘油是丙三醇,能与水互溶, C 错误;淀粉水解的最终产物为葡萄糖, D 正确。
2. B 【解析】铅笔芯的主要成分为石墨,不含二氧化铅, A 错误;碳酸氢钠不稳定,受热易分解产生二氧化碳,能使面团松软,可作食品膨松剂, B 正确;青铜是在纯铜中加入锡或铅的合金,黄铜是由铜和锌所组成的合金,两者均属于混合物,不是铜单质, C 错误;钠元素灼烧显黄色, D 错误。
3. B 【解析】加热除汞,说明汞易挥发, A 正确;将金溶于汞中制成“金汞漆”,然后加热汞挥发后留下金,整个过程中没有新物质生成,属于物理变化,可用于金的富集, B 错误, C 正确;

用电解的方法,铜作阴极,电解液中含有可溶性的含金离子,则可实现铜上镀金,D正确。

4. C 【解析】由题意可知,“乌金纸”是“用豆油点灯,闭塞周围,只留针孔通气,熏染烟光而成此纸”,故“乌金纸”的“乌”与豆油不完全燃烧有关,A项正确;造纸的原料主要是纤维素,故“巨竹膜”为造纸的原料,主要成分是纤维素,B项正确;豆油的主要成分是油脂,但不属于高分子化合物,C项错误;打金成箔,说明金具有良好的延展性,D项正确。
5. B 【解析】碎玻璃属于危险废弃物,废旧电池除含有重金属等有害物质外,还有大量可再生利用的物质,因此需要分类处

理,A错误;地沟油含有有害物质,不可食用,但可用来制造肥皂、生物柴油,B正确;镁铝合金用于制作航天器外壳,是因为镁铝合金以质轻著称,还具有很好的强度、刚性和尺寸稳定性等优点,C错误;铁比锡活泼,当镀锡铁制品的镀层破损时,在潮湿环境中可形成原电池,铁作负极,会被迅速腐蚀,D错误。

6. D 【解析】“淘洗去土滓”,使矿石和土分离属于原料的富集,A正确;纯铜为红色,“自然铜……色似干银泥”,为合金,B正确;铜与铅混合物的分离过程中,“铅质先从上孔流出”,说明铅先熔化,利用了物质的熔点不同,C正确;不能用热分解法冶炼铜,可用热还原法冶炼铜,D错误。

专题二 化学常用计量

微专题3 阿伏伽德罗常数的综合应用

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

1. C 【解析】1个 CO_2 分子含有2个 π 键,题中没有说明是标准状况下,气体摩尔体积未知,无法计算 π 键个数,A项错误;由方程式可知,每生成1 mol N_2 转移12 mol 电子,2.8 g N_2 的物质的量 $n = \frac{m}{M} = \frac{2.8 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1 \text{ mol}$,则转移的电子数为 $1.2 N_A$,B项错误; KNO_3 晶体含有的离子为 K^+ 、 NO_3^- ,0.1 mol KNO_3 含离子数目为 $0.2 N_A$,C项正确;因为 S^{2-} 水解使溶液中 S^{2-} 的数目小于 $0.1 N_A$,D项错误。
2. A 【解析】1个 ^{18}O 原子中含有10个中子,1.8 g ^{18}O 的物质的量为 $\frac{1.8 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1 \text{ mol}$,故1.8 g ^{18}O 中含有中子的物质的量为1 mol,即中子数为 N_A ,A正确;28 g C_2H_4 的物质的量为1 mol,1 mol C_2H_4 分子中含有5 mol σ 键,所含有的 σ 键的数目为 $5 N_A$,B错误;标准状况下, HCl 气体以分子形式存在,不存在 H^+ ,C错误;没有给出 Na_2CO_3 溶液的体积,无法计算 $\text{pH}=12$ 的 Na_2CO_3 溶液中 OH^- 的数目,D错误。
3. B 【解析】过氧化钠与水反应生成氢氧化钠和氧气,则3.9 g 过氧化钠与足量水反应,转移电子个数为 $\frac{3.9 \text{ g}}{78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1 \times N_A \text{ mol}^{-1} = 0.05 N_A$,故A错误;镁在空气中燃烧无论生成氧化镁,还是氮化镁,镁均转化为镁离子,则1.2 g Mg 在空气中燃烧生成氧化镁和氮化镁时,转移电子个数为 $\frac{1.2 \text{ g}}{24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 \times N_A \text{ mol}^{-1} = 0.1 N_A$,故B正确;铝与氢氧化钠溶液反应生成四羟基合铝酸钠和氢气,则2.7 g 铝与足量氢氧化钠溶液反应生成氢气的个数为 $\frac{2.7 \text{ g}}{27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{3}{2} \times N_A \text{ mol}^{-1} = 0.15 N_A$,故C错误;二氧化硅与氢氧化钠溶液反应生成硅酸钠和水,硅酸钠在溶液中发生水解反应,则由原子个数守恒可知,6.0 g 二氧化硅与足量氢氧化钠溶液反应所得溶液中硅酸根离子的个数小于 $\frac{6.0 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times N_A \text{ mol}^{-1} = 0.1 N_A$,故D错误。
4. A 【解析】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中C和O均采取 sp^3 杂化,23 g 乙醇为

0.5 mol, sp^3 杂化的原子数为 $1.5 N_A$,A项错误; XeF_4 中氙的孤电子对数为 $\frac{8-4 \times 1}{2} = 2$,价层电子对数为 $4+2=6$,则0.5 mol XeF_4 中氙的价层电子对数为 $3 N_A$,B项正确;1个 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 中含有4个配位键,1 mol $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 含配位键的个数为 $4 N_A$,C项正确;标准状况下,11.2 L CO 和 H_2 的混合气体为0.5 mol,分子数为 $0.5 N_A$,D项正确。

5. D 【解析】18 g H_2^{18}O 的物质的量为 $18 \text{ g} \div 20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.9 \text{ mol}$,含有的中子数为 $9 N_A$,A错误;0.1 mol $\cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液的体积未知,不能计算出 H^+ 的数目,B错误;2 mol NO 与1 mol O_2 发生反应: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$,故反应后的分子数小于 $2 N_A$,C错误;标准状况下,11.2 L CH_4 的物质的量为0.5 mol,22.4 L Cl_2 的物质的量为1 mol,两者反应,根据碳原子、氯原子守恒可知反应后的分子数仍为 $1.5 N_A$,D正确。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

例 C 【解析】25 $^\circ\text{C}$ 、101 kPa 不是标准状况,不能用标准状况下的气体摩尔体积计算氢气的物质的量,A错误; Al^{3+} 在水溶液中会部分发生水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$,因此2.0 L $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AlCl}_3$ 溶液中 Al^{3+} 数目小于 $2.0 N_A$,B错误;苯甲酸燃烧的化学方程式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \frac{15}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 7\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,1 mol 苯甲酸完全燃烧生成7 mol CO_2 ,则0.2 mol 苯甲酸完全燃烧生成1.4 mol CO_2 ,数目为 $1.4 N_A$,C正确;电解熔融 CuCl_2 时,阳极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$,阴极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$,阴极增加的质量为 Cu 的质量,6.4 g Cu 的物质的量为0.1 mol,根据阴极反应可知,外电路中通过电子的物质的量为0.2 mol,数目为 $0.2 N_A$,D错误。

迁移应用 B 【解析】 D_2^{16}O 中含有10个中子,18 g D_2^{16}O 为0.9 mol,则含中子的数目为 $9 N_A$,A错误; C_2H_2 中含有1个碳碳三键,1个碳碳三键含有2个 π 键,则1 mol C_2H_2 中含 π 键的数目为 $2 N_A$,B正确;题目未指明溶液的体积,无法计算溶液中含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的数目,C错误;根据阿伏伽德罗定律,同温同压下,4 mL Ne 与4 mL O_2 的物质的量相等,所含分子数相同,所含原子数之比为1:2,D错误。

1. D 【解析】铵根离子中存在 4 个 N—H 共价键, 1 mol NH_4Cl 含有共价键数目为 $4N_A$, A 错误; 碳酸氢钠受热分解生成碳酸钠、水和二氧化碳, 1 mol NaHCO_3 完全分解, 得到 0.5 mol CO_2 分子, B 错误; $\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$, HCO_3^- 会发生水解和电离, 则含 1 mol NaHCO_3 的溶液中 HCO_3^- 数目小于 N_A , C 错误; NaCl 和 NH_4Cl 的混合物中含 1 mol Cl^- , 则混合物为 1 mol, 质子数为 $28N_A$, D 正确。
2. C 【解析】在标准状况下, 22.4 L 氟气的物质的量为 1 mol, 其质子数为 $1 \text{ mol} \times 9 \times 2 \times N_A \text{ mol}^{-1} = 18N_A$, A 正确; 碘蒸气与氢气发生的反应为 $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, 该反应为可逆反应, 有一定的限度, 所以 1 mol 碘蒸气和 1 mol 氢气充分反应, 生成的碘化氢分子数小于 $2N_A$, B 正确; 电解饱和食盐水时总反应为 $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$, 阴阳两极产生的气体分别是氢气与氯气, 且物质的量之比为 1:1, 若气体的总质量为 73 g, 则说明反应生成的氢气与氯气的物质的量各自为 1 mol, 根据关系式 $\text{H}_2 \sim 2\text{e}^-$ 可知, 转移的电子数为 $2N_A$, C 错误; 溴化铵水溶液存在电荷守恒, 即 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Br}^-) + c(\text{OH}^-)$, 则物质的量也满足 $n(\text{NH}_4^+) + n(\text{H}^+) = n(\text{Br}^-) + n(\text{OH}^-)$, 因为 $n(\text{Br}^-) = 1 \text{ L} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol}$, 所以该溶液中 NH_4^+ 与 H^+ 离子数之和大于 N_A , D 正确。
3. D 【解析】标准状况下 5.6 L CO_2 为 0.25 mol, 1 mol CO_2 中含 $(6+8+8) \text{ mol} = 22 \text{ mol}$ 电子, 故标准状况下 5.6 L CO_2 中含电子的数目为 $5.5N_A$, A 错误; 不确定乙醇的物质的量, 不能计算其共价键数目, B 错误; 乙醇和乙酸发生的酯化反应是可逆反应, 不能进行到底, 故生成乙酸乙酯的数目小于 $0.1N_A$, C 错误; 电催化过程中由 CO_2 生成乙醇的过程中碳元素由 +4 价降低到 -2 价, 故每生成 1 mol 乙醇, 转移电子的数目为 $12N_A$, D 正确。

微专题 4 物质含量及滴定计算

1. D 【解析】化合物 $(\text{YW}_4\text{X}_5\text{Z}_8 \cdot 4\text{W}_2\text{Z})$ 可用于电器器材、高级玻璃的制造。W、X、Y、Z 为短周期元素, 原子序数依次增加, 且和为 21。该化合物的热重曲线如图所示, 在 200 °C 以下热分解时无刺激性气体逸出, 则说明失去的是水, 即 W 为 H, Z 为 O, YZ_2 分子的总电子数为奇数, 常温下为气体, 则 Y 为 N, 原子序数依次增加, 且和为 21, 则 X 为 B。X(B) 的单质常温下为固体, A 错误; 根据非金属性越强, 其最高价氧化物的水化物酸性越强, 则最高价氧化物的水化物酸性: $\text{X}(\text{H}_3\text{BO}_3) < \text{Y}(\text{HNO}_3)$, B 错误; 根据前面已知 200 °C 以下热分解时无刺激性气体逸出, 则说明失去的是水, 若 100~200 °C 阶段热分解失去 4 个 H_2O , 则质量保留百分数为 $\frac{14+4+11 \times 5+16 \times 8}{14+4+11 \times 5+16 \times 8+18 \times 4} \times 100\% \approx 73.6\%$, 则说明不是失去 4 个 H_2O , C 错误; 化合物 $(\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 在 500 °C

热分解后若生成固体化合物 $\text{X}_2\text{Z}_3(\text{B}_2\text{O}_3)$, 根据硼元素守恒, 则得到关系式 $2\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \sim 5\text{B}_2\text{O}_3$, 则固体化合物 B_2O_3 质量保留百分数为 $\frac{(11 \times 2 + 16 \times 3) \times 5}{(14+4+11 \times 5+16 \times 8+18 \times 4) \times 2} \times 100\% \approx 64.1\%$, 说明假设正确, D 正确。

2. 溶液蓝色消失, 且半分钟内不恢复原来的颜色 96%

【解析】滴定终点时, 单质碘消耗完, 则标志滴定终点的现象是溶液蓝色消失, 且半分钟内不恢复原来的颜色; 在 CuO_2 中铜元素为 +2 价, 氧元素为 -1 价, 根据 $2\text{CuO}_2 + 8\text{I}^- + 8\text{H}^+ = 2\text{CuI} + 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, 可以得到关系式: $2\text{CuO}_2 \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 则 $n(\text{CuO}_2) = \frac{1}{3} \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.015 \text{ L} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 粗品中 CuO_2 的相对含量为 $\frac{5 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.050 \text{ g}} \times 100\% = 96\%$ 。

命题角度一

- 例 1 C 【解析】温度为 78 °C 时, 固体质量为 6.72 g, 其中 $m(\text{FeSO}_4) = \frac{8.34 \text{ g}}{278 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.03 \text{ mol} \times 152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.56 \text{ g}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 6.72 \text{ g} - 4.56 \text{ g} = 2.16 \text{ g}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 2.16 \text{ g} \div 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.12 \text{ mol}$, 则 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FeSO}_4) = 0.12 \text{ mol} : 0.03 \text{ mol} = 4 : 1$, 则化学式为 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, A 错误; 加热至 650 °C 时, 固体的质量为 2.40 g, 其中 $n(\text{Fe}) = n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0.03 \text{ mol}$, $m(\text{Fe}) = 0.03 \text{ mol} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.68 \text{ g}$, 则固体中 $m(\text{O}) = 2.40 \text{ g} - 1.68 \text{ g} = 0.72 \text{ g}$, $n(\text{O}) = 0.72 \text{ g} \div 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.045 \text{ mol}$, 则 $n(\text{Fe}) : n(\text{O}) = 0.03 \text{ mol} : 0.045 \text{ mol} = 2 : 3$, 则固体物质 Q 的化学式为 Fe_2O_3 , B 错误; 固体 N 的质量为 5.10 g, 其中 $m(\text{FeSO}_4) = 0.03 \text{ mol} \times 152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.56 \text{ g}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 5.10 \text{ g} - 4.56 \text{ g} = 0.54 \text{ g}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.54 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.03 \text{ mol}$, 则 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FeSO}_4) = 0.03 \text{ mol} : 0.03 \text{ mol} = 1 : 1$, 则 N 的化学式为 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, P 的化学式为 FeSO_4 , 则在隔绝空气条件下由 N 得到 P 的化学方程式为 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温}} \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, C 正确; 温度为 159 °C 时, 由 C 项可知 N 的化学式为 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, D 错误。

迁移应用 (1) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{400 \sim 600 \text{ } ^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$

(2) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解放出更多的气体, 制得的 CaO 更加疏松多孔

【解析】(1) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量为 $146 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, CaC_2O_4 的摩尔质量为 $128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, CaCO_3 的摩尔质量为 $100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。分析图像, 200 °C 时, 剩余固体的质量由原始固体的质量 $\frac{146}{146}$ 变为 $\frac{128}{146}$, 发生的反应为 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水生成 CaC_2O_4 。在 400~600 °C 时, 剩余固体的质量由原始固体的质量 $\frac{128}{146}$ 变为 $\frac{100}{146}$ 。

为 $\frac{100}{146}$, 发生的反应为 CaC_2O_4 分解产生 CO 气体和 CaCO_3 。

(2) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解产生更多的气体, 导致制得的 CaO 更加疏松多孔, 接触面积更大, 捕集性能更好。

命题角度二

例 2 (1) 加入最后半滴 KIO_3 标准溶液, 溶液由无色变为蓝色, 且半分钟内不褪色 $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

(2) 47.6

【解析】(1) 由题意可知, 碘酸钾与 Sn^{2+} 反应生成 I^- , 当 Sn^{2+} 消耗完后, I^- 和 IO_3^- 在酸性条件下发生归中反应生成 I_2 , I_2 遇淀粉变蓝, 则终点时的现象为加入最后半滴碘酸钾标准溶液, 溶液由无色变为蓝色, 且半分钟内不褪色。反应生成碘的离子方程式为 $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 由得失电子数目守恒可知, 滴定消耗 $20.00 \text{ mL } 0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘酸钾溶液, 则 1.500 g 产品中锡元素的质量分数为 $\frac{0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.020 0 \text{ L} \times 3 \times 119 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.500 \text{ g}} \times 100\% = 47.6\%$ 。

迁移应用 1 (1) $2\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{VO}^{2+} + 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (2) 91.00%

【解析】(1) 样品加足量稀硫酸溶解生成 $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$, 滴定过程中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 被氧化为 CO_2 , VO_2^+ 被还原为 VO^{2+} , 结合守恒规律写出离子方程式: $2\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{VO}^{2+} + 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 据滴定反应可得: $n(\text{VO}_2^+) = 2n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2 \times 0.01 \text{ L} \times 0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 则 250 mL 样品溶液中 $n(\text{VO}_2^+) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0.02 \text{ mol}$ 。据 V 元素守恒可得 $n(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.01 \text{ mol}$, 其质量为 $0.01 \text{ mol} \times 182 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.820 \text{ g}$, 故产品的纯度为 $\frac{1.820 \text{ g}}{2.000 \text{ g}} \times 100\% = 91.00\%$ 。

迁移应用 2 (1) 粉红色出现 (2) $\frac{28cV}{m}\%$

【解析】(1) KMnO_4 溶液与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 发生氧化还原反应, MnO_4^- 被还原为 Mn^{2+} , 达到滴定终点时, 溶液出现粉红色。

(2) Zn 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 酸性 KMnO_4 溶液将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 据得失电子守恒可得关系式: $5\text{Fe}^{3+} \sim 5\text{Fe}^{2+} \sim \text{MnO}_4^-$, 则有 $n(\text{Fe}^{3+}) = 5n(\text{MnO}_4^-) = 5cV \times 10^{-3} \text{ mol}$, $m(\text{Fe}^{3+}) = 56 \times 5cV \times 10^{-3} \text{ g}$, 故该晶体中铁的质量分数的表达式为 $\frac{280cV \times 10^{-3} \text{ g}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{28cV}{m}\%$ 。

高考 精准练

1. D **【解析】** W、X、Y、Z 是元素周期表中前四周期元素, 其中 X、Z、W 为短周期元素, 原子序数依次增加, Y、X 最外层电子数相同且质子数均为奇数, W、Z 位于同一主族, Z 的成对电子数与未成对电子数之比为 3:1, X_2Z 和生命活动密切相关, 因此 X 是 H, Z 是 O, 则 W 是 S。根据化学式 $\text{YWZ}_4 \cdot 5\text{X}_2\text{Z}$ 可知其中 Y 元素显 +2 价, 且 Y 为第四周期元素, 则 Y 是

Cu。0.8 g 胆矾的物质的量是 $0.003 2 \text{ mol}$, 其中结晶水的质量是 $0.003 2 \text{ mol} \times 5 \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.288 \text{ g}$, 根据图像可知加热到 102°C 时质量减少 $0.8 \text{ g} - 0.68 \text{ g} = 0.12 \text{ g}$, 即剩余结晶水的质量是 $0.288 \text{ g} - 0.12 \text{ g} = 0.168 \text{ g}$, 其物质的量为

$\frac{0.168 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0.009 3 \text{ mol}$, 则其化学式为 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

加热到 113°C 时质量减少 $0.8 \text{ g} - 0.57 \text{ g} = 0.23 \text{ g}$, 即剩余结晶水的质量是 $0.288 \text{ g} - 0.23 \text{ g} = 0.058 \text{ g}$, 物质的量是

$\frac{0.058 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0.003 2 \text{ mol}$, 则其化学式为 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

加热到 258°C 时质量减少 $0.8 \text{ g} - 0.51 \text{ g} = 0.29 \text{ g}$, 说明此时结晶水完全失去, 则其化学式为 CuSO_4 。S、Cu、O、H 的单质熔点最高的是金属单质铜, A 错误; 根据以上分析可知, 210°C 时固体物质的化学式为 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, B 错误; 将 258°C 的固体产物用稀硫酸溶解, 经浓缩、冷却, 会析出带有结晶水的硫酸铜, 得不到无水硫酸铜, C 错误; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铜溶液中通入过量的硫化氢, 会产生硫化铜沉淀, 同时生成硫酸, D 正确。

2. (1) $\frac{80 \times (m_2 - m_3)}{9 \times (m_3 - m_1)}$

(2) ①③

【解析】(1) 称量干燥坩埚的质量为 m_1 , 加入胆矾后总质量为 m_2 , 将坩埚加热至胆矾全部变为白色, 置于干燥器中冷至室温后称量, 重复上述操作, 最终总质量恒定为 m_3 , 则水的质量是 $m_2 - m_3$, 所以胆矾 ($\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 中 n 值的表达式为

$\frac{m_2 - m_3}{18} : \frac{m_3 - m_1}{160} = n : 1$, 解得 $n = \frac{80(m_2 - m_3)}{9(m_3 - m_1)}$ 。

(2) 胆矾未充分干燥, 则所测 m_2 偏大, 根据 $n = \frac{80(m_2 - m_3)}{9(m_3 - m_1)}$

可知, 最终会导致结晶水数目测定值偏高, ①符合题意; 坩埚未置于干燥器中冷却, 部分白色硫酸铜会与空气中的水蒸气结合重新生成胆矾, 导致所测 m_3 偏大, 根据 $n = \frac{80(m_2 - m_3)}{9(m_3 - m_1)}$

可知, 最终会导致结晶水数目测定值偏低, ②不符合题意; 加热胆矾晶体时有少量晶体从坩埚中溅出, 会使 m_3 数值偏小,

根据 $n = \frac{80(m_2 - m_3)}{9(m_3 - m_1)}$ 可知, 最终会导致结晶水数目测定值偏高, ③符合题意; 综上所述, ①③符合题意。

3. (1) 加入最后半滴标准液后, 溶液由无色变为粉红色, 且 30 s 内不恢复原色

(2) 79.0% AC

【解析】(1) 滴定反应为 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, 高锰酸钾溶液为紫红色, 故滴定终点的现象是加入最后半滴标准液后, 溶液由无色变为粉红色且 30 s 内不恢复原色。

(2) 根据滴定反应可得: $n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{2}{5} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{100.00 \text{ mL}}{20.00 \text{ mL}} = 0.01 \text{ mol}$, 则有 $m(\text{KMnO}_4) = 0.01 \text{ mol} \times 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.58 \text{ g}$, 故产品中

KMnO₄ 的纯度为 $\frac{1.58 \text{ g}}{2.00 \text{ g}} \times 100\% = 79.0\%$ 。产品含少量 K₂MnO₄, 锰酸钾也能与草酸反应: $\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{CO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 导致 KMnO₄ 溶液用量增加, 使得测定结果偏小, A 正确; 酸式滴定管滴定后有气泡, 导致

KMnO₄ 溶液读数偏小, 使得测定结果偏大, B 错误; 酸式滴定管没有润洗, 使得 KMnO₄ 溶液用量增大, 使得测定结果偏小, C 正确; 滴定接近终点时用少量蒸馏水冲洗锥形瓶内壁, 不影响 KMnO₄ 溶液用量, 不影响测定结果, D 错误。

专题三 离子反应 氧化还原反应

微专题 5 离子反应

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

1. C 【解析】氨水显碱性, 会与 Ag^+ 、 Cu^{2+} 反应, 不能大量共存, A 项错误; Fe^{3+} 与 I^- 会发生氧化还原反应, 不能大量共存, B 项错误; 醋酸显酸性, 在醋酸溶液中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Br^- 、 H^+ 均不会发生反应, 能大量共存, C 项正确; 硝酸银溶液中的 Ag^+ 会与 Cl^- 、 CO_3^{2-} 反应生成沉淀, 不能大量共存, D 项错误。
2. D 【解析】硝酸具有强氧化性, 可以将 S^{2-} 氧化, A 错误; 明矾在水中可以电离出 Al^{3+} , Al^{3+} 与一水合氨电离出的 OH^- 发生反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 但由于氨水的碱性较弱, 生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不能继续与弱碱发生反应, 故反应的离子方程式为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$, B 错误; 硅酸的酸性弱于碳酸, 向硅酸钠溶液中通入二氧化碳时, 生成硅酸沉淀, C 错误; 将等物质的量浓度的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 与 NH_4HSO_4 溶液以体积比 1 : 2 混合, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 电离出的 OH^- 与 NH_4HSO_4 电离出的 H^+ 反应生成水, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 电离出的 Ba^{2+} 与 NH_4HSO_4 电离出的 SO_4^{2-} 反应生成 BaSO_4 沉淀, 反应的离子方程式为 $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。
3. D 【解析】化学方程式为 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 强酸、强碱、可溶性盐拆为离子形式, 离子方程式为 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$, A 项正确; 化学方程式为 $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{KNO}_3 + \text{AgI} \downarrow$, 钾盐、硝酸盐拆为离子形式, 离子方程式为 $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI} \downarrow$, B 项正确; 化学方程式为 $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow$, 离子方程式为 $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2 \uparrow$, C 项正确; 向次氯酸钙溶液中通入少量 CO_2 气体, 发生反应生成 CaCO_3 和 HClO : $\text{Ca}^{2+} + 2\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{HClO}$, D 项错误。
4. B 【解析】碱性锌锰电池放电时正极得到电子生成 $\text{MnO}(\text{OH})$, 电极反应式为 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{MnO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$, A 正确; 铅酸蓄电池在充电时阳极失电子, 其电极反应式为 $\text{PbSO}_4 - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, B 错误; Fe^{2+} 与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液反应生成 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀(带有特征蓝色), 反应的离子方程式为 $\text{K}^+ + \text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$, C 正确; TiCl_4 易发生水解, 反应的离子方程式为 $\text{TiCl}_4 + (x+2)\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$, D 正确。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

命题角度一

例 1 D 【解析】用硫酸锌溶液电镀锌, 溶液中的 Zn^{2+} 在阴极得电子生成 Zn, 则阴极反应为 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$, A 错误; NaHCO_3 溶液中加入过量 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液, 正确的离子方程式应为 $\text{HCO}_3^- + \text{Ba}^{2+} + \text{OH}^- = \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$, B 错误; 白醋的主要成分为醋酸, 用白醋除水垢, 正确的离子方程式应为 $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, C 错误; 将二氧化硫通入氢硫酸中, 发生归中反应生成硫和水, 离子方程式为 $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

迁移应用 A 【解析】在氧化还原反应中, 元素的化合价一定有升有降, 不能只升不降, NaOH 溶液吸收废气中的 NO_2 , 生成硝酸钠和亚硝酸钠: $2\text{NO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$, B 错误; 向硫酸镁溶液中滴加氢氧化钡溶液, 生成氢氧化镁和硫酸钡两种沉淀, 该反应的离子方程式为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{BaSO}_4 \downarrow$, C 错误; ICl 中碘元素为 +1 价, 氯元素为 -1 价, 将 ICl 滴入 NaOH 溶液中发生反应生成次碘酸钠和氯化钠: $\text{ICl} + 2\text{OH}^- = \text{IO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, D 错误。

例 2 A 【解析】常温下, $\frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = c(\text{OH}^-) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > c(\text{H}^+) = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液呈弱碱性, 四种离子在碱性条件下可以大量共存, A 正确; 由水电离产生的 $c(\text{H}^+) = 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明水的电离受到抑制, 可能加入了酸或碱, 而 HCO_3^- 与 H^+ 或 OH^- 均反应, 不能大量存在, B 错误; 使甲基橙变红的溶液呈强酸性, Fe^{2+} 、 NO_3^- 、 H^+ 发生氧化还原反应, 不能大量共存, C 错误; Al^{3+} 与 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 发生相互促进的水解反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 不能大量共存, D 错误。

迁移应用 C 【解析】使甲基橙变红的溶液呈强酸性, HCO_3^- 与 H^+ 反应生成 CO_2 和 H_2O 而不能大量存在, A 错误; Fe^{3+} 和 I^- 发生氧化还原反应, 不能大量共存, B 错误; $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} = 1 \times 10^{12}$ 的溶液呈强酸性, K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 均不反应, 可以大量共存, C 正确; 与 Al 反应产生 H_2 的溶液可能呈强酸性, 也可能呈强碱性, 若为强碱性时, NH_4^+ 不能大量存在, D 错误。

命题角度二

例 3 A 【解析】由题意可知, 取少量样品溶于水得到无色透明溶液, 说明固体溶于水且相互之间能共存, 向①的溶液中滴加过量稀盐酸, 溶液变浑浊, 有刺激性气体放出, 说明固体中存

在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 发生反应 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$, 离心分离, 取②的上层清液, 向其中滴加 BaCl_2 溶液, 有沉淀生成, 则沉淀为 BaSO_4 , 说明固体中存在 Na_2SO_4 , 不能确定是否有 Na_2SO_3 和 Na_2CO_3 , Na_2SO_3 与过量盐酸反应生成二氧化硫, Na_2CO_3 与过量盐酸反应生成二氧化碳, 而这些现象可以被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与过量盐酸反应的现象覆盖掉, 综上分析, 该样品中确定存在的是 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, A 正确。

迁移应用 C 【解析】将样品加入水中, 得到白色不溶物 a 和无色溶液, 说明无 FeSO_4 , 白色沉淀可能是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 BaSO_3 等中的一种或几种。向①中加入足量稀盐酸, 产生气体, 仍存在不溶物, BaSO_3 在酸性条件下被 NO_3^- 氧化为 BaSO_4 同时产生 NO 气体, 且 BaSO_3 还能与盐酸反应放出气体 SO_2 , 故原固体中一定含有 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2SO_3 , 可能含有 NaOH 、 MgCl_2 、 CaCO_3 等, 一定不含 FeSO_4 。

高考 精准练

精选试题·明析考向·精准训练

- D** 【解析】类比氯气与碱反应可知, 溴与冷的 NaOH 溶液反应生成溴化钠、次溴酸钠和水, 该反应的离子方程式为 $\text{Br}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Br}^- + \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}$, D 错误。
- A** 【解析】由条件可知, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 即溶液呈碱性, CH_3COO^- 、 Br^- 、 Na^+ 可以大量共存, A 正确; 能使 KI -淀粉试纸变蓝的溶液中应该含有氧化剂, 可以氧化 S^{2-} , 故不能大量共存, B 错误; Fe^{2+} 会与 K^+ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 反应生成 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 蓝色沉淀, 故不能大量共存, C 错误; $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 会结合 H_2PO_4^- 电离的 H^+ , 故不能大量共存, D 错误。
- B** 【解析】 $\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$, 由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 只能溶于强酸、强碱溶液, 因此 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应, 故 A 错误; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在酸性条件下不稳定, 自身发生歧化反应生成 S 和 SO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 故 B 正确; Fe^{3+} 是 H_2O_2 分解的催化剂, 二者不能大量共存, 故 C 错误; 酸性条件下, MnO_4^- 具有强氧化性, Cl^- 具有还原性, 二者发生氧化还原反应, 故 D 错误。
- A** 【解析】由步骤(1)可知, 溶液中一定存在 Br^- ; 由步骤(2)可知, 白色沉淀为 BaSO_4 , 但 SO_3^{2-} 能被氧化为 SO_4^{2-} , 则 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 至少有一种, 因 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 均与 Ba^{2+} 不能大量共存, 则一定没有 Ba^{2+} ; 由步骤(3)可知, 白色沉淀为 AgCl , 步骤(1)中引入 Cl^- , 不能确定原溶液是否含有 Cl^- , 又因为溶液为电中性, 一定存在阳离子, 则一定存在 Na^+ ; 综上所述, 一定存在 Na^+ 、 Br^- , SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 至少有一种, 一定不存在 Ba^{2+} , 不能确定的离子为 Cl^- 。由分析可知, 肯定含有的离子是 Na^+ 、 Br^- , A 正确; SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 至少有一种, 一定不存在 Ba^{2+} , B 错误; 步骤(1)氯水会将 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} , 故白色沉淀只能是 BaSO_4 , C 错误; 如果将步骤(1)中氯水换成 H_2O_2 , 由步骤(3)中白色沉淀为 AgCl , 可确定原溶液含有 Cl^- , 对结论有影响, D 错误。

微专题 6 氧化还原反应

高考 怎么考

基础性·综合性·应用性·创新性

- D** 【解析】 NaHSO_4 溶液中加入少量 BaCl_2 溶液, 发生反应: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$, 溶液的酸性不变, 溶液 pH 几乎不变, A 错误; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 悬浊液中通入空气发生反应: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$, 消耗水而使 $c(\text{NaOH})$ 增大, 溶液 pH 增大, B 错误; NaHCO_3 溶液中加入少量 CuSO_4 溶液, 生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 沉淀, 各元素化合价不变, 发生非氧化还原反应, C 错误; H_2S 溶液中通入 Cl_2 , 发生反应: $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{S} \downarrow$, 溶液的酸性增强, 溶液 pH 减小, D 正确。
- A** 【解析】 NH_2OH 中 N 为 -1 价, N_2O 中 N 为 +1 价, $2\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \uparrow$, 氮元素升高 4 价, $4\text{Fe}^{3+} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+}$, 铁元素降低 4 价。生成 1 mol N_2O , 转移 4 mol 电子, A 项正确; H_2O 中所含元素的化合价没有发生变化, B 项错误; N 元素化合价升高, NH_2OH 被氧化, 是还原剂, C 项错误; 若将该反应设计为原电池, Fe^{3+} 参加的反应为还原反应, 则 Fe^{2+} 应为原电池的正极产物, D 项错误。
- D** 【解析】 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的中心 S 原子的价层电子对数为 4, 无孤电子对, 但形成的 4 个 σ 键的键长不一样, 故其空间结构不是正四面体形, A 错误; As_2S_3 中 As 的化合价为 +3 价, 反应 I 产物 As_2O_3 中 As 的化合价为 +3 价, 故该过程中 As 没有被氧化, B 错误; 根据题给信息可知, 反应 I 的化学方程式为 $2\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{紫外光}} 2\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 反应 II 的化学方程式为 $\text{As}_2\text{S}_3 + 7\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{自然光}} 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$, 则反应 I 和 II 中, 参加反应的 $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})}$: I > II, C 错误; 由 C 项反应 I 和 II 的化学方程式可知, 反应 I 中: $2\text{As}_2\text{S}_3 \sim 24\text{e}^-$, 反应 II 中: $\text{As}_2\text{S}_3 \sim 28\text{e}^-$, 则反应 I 和 II 中, 氧化 1 mol As_2S_3 转移的电子数之比为 3 : 7, D 正确。
- D** 【解析】由图示可知, 过程 I 中 NO_2^- 转化为 NO , 氮元素由 +3 价降低到 +2 价, NO_2^- 作氧化剂, 被还原, 发生还原反应, A 错误; 由图示可知, 过程 I 为 NO_2^- 在酶 1 的作用下转化为 NO 和 H_2O , 反应的离子方程式为 $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \xrightarrow{\text{酶 1}} \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, 可知生成 1 mol NO , a 过程转移 1 mol e^- , 过程 II 为 NO 和 NH_4^+ 在酶 2 的作用下发生氧化还原反应生成 H_2O 和 N_2H_4 , 反应的离子方程式为 $\text{NO} + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \xrightarrow{\text{酶 2}} \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4$, 即消耗 1 mol NO , b 过程转移 3 mol e^- , a 和 b 中转移电子数目不相等, B 错误; 由 B 项分析可知, 过程 II 的离子方程式为 $\text{NO} + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \xrightarrow{\text{酶 2}} \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4$, 可知 $n(\text{NO}) : n(\text{NH}_4^+) = 1 : 1$, C 错误; 由图示可知, 过程 I $\rightarrow$ III 的总反应为 $\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

高考 考什么

必备知识·关键能力·学科素养

命题角度一

- 例 1 **B** 【解析】 H_2SO_4 转化为 Na_2SO_4 和水, 其中所含元素的化合价均未发生变化, 故其没有发生还原反应, A 错误; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中 S 的化合价为 +2 价, 其发生歧化反应生成 $\text{S}(\text{S}$

为0价)和 SO_2 (S为+4价),故 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 既是氧化剂又是还原剂,B正确;该反应的氧化产物是 SO_2 ,还原产物为S,氧化产物与还原产物的物质的量之比为1:1,C错误;根据其中S元素的化合价变化情况可知,1 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 发生反应,转移2 mol 电子,D错误。

迁移应用 A 【解析】该反应中5 mol H_2O 中有2 mol H_2O 发生氧化反应,生成1 mol O_2 ,则0.5 mol H_2O 被氧化时,生成0.25 mol O_2 ,A错误;3 mol BrF_3 中作为氧化剂的 BrF_3 有2 mol,作为还原剂的 BrF_3 有1 mol,2 mol H_2O 为还原剂,则氧化剂和还原剂的物质的量之比为2:3,B正确;2 mol BrF_3 为氧化剂,得到6 mol 电子,生成还原产物为 Br_2 ,其物质的量为1 mol,C正确;生成9 mol HF时,有2 mol BrF_3 被还原,得到6 mol 电子,而1 mol BrF_3 生成 HBrO_3 失去2 mol 电子,被 BrF_3 还原的 BrF_3 为 $\frac{2}{3}$ mol,则生成2.7 mol HF时,被 BrF_3 还原的 BrF_3 为0.2 mol,D正确。

命题角度二

例2 B 【解析】反应I中, $5\text{Cl}^- \rightarrow 2.5\text{Cl}_2$ (氧化产物), $\text{ClO}_3^- \rightarrow 0.5\text{Cl}_2$ (还原产物),则氧化产物和还原产物的物质的量之比为2.5:0.5=5:1,A正确;I中酸性条件下,氧化性: $\text{ClO}_3^- > \text{Cl}_2$;II在碱性条件下,氧化性: $\text{Cl}_2 > \text{NaBiO}_3$,III在酸性条件下,氧化性: $\text{NaBiO}_3 > \text{MnO}_4^-$,I~III的反应条件不同,故不能得出酸性条件下氧化性: $\text{ClO}_3^- > \text{Cl}_2 > \text{NaBiO}_3 > \text{MnO}_4^-$,B错误;酸性条件下, NaBiO_3 的氧化性强于 NaMnO_4 ,故可与盐酸发生反应生成氯气: $\text{NaBiO}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$,C正确;根据化学方程式可得关系式: $\frac{5}{3}\text{ClO}_3^- \sim 5\text{Cl}_2 \sim 5\text{NaBiO}_3 \sim 2\text{MnO}_4^-$,28.4 g 高锰酸钠为0.2 mol,理论上消耗氯酸钠的物质的量为 $\frac{1}{6}$ mol,D正确。

迁移应用 C 【解析】该反应中Mn元素的化合价由+7价降为+2价,所以 MnO_4^- 为氧化剂,则 NO_2^- 为还原剂, NO_2^- 失电子被氧化,A项错误;根据元素守恒、电荷守恒可配平方程式: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$,故□中粒子应为 H^+ , H^+ 被消耗,pH增大,B、D项错误;根据得失电子守恒,生成1 mol NaNO_3 ,需消耗 KMnO_4 的物质的量为 $\frac{1 \text{ mol} \times (5-3)}{7-2} = 0.4 \text{ mol}$,C项正确。

1. C 【解析】 LiAlH_4 遇水能剧烈反应释放出 H_2 , LiAlH_4 中H由-1价升高到0价,则作还原剂,具有较强还原性,A正确; LiAlH_4 在125℃完全分解,生成 LiH 、 H_2 和Al,Al元素由+3价降低到0价,则1 mol LiAlH_4 在125℃完全分解,转移3 mol 电子,B正确; LiAlH_4 与水反应的化学方程式为 $\text{LiAlH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{LiOH} + 4\text{H}_2 \uparrow$,1 mol LiAlH_4 跟足量水反应生成4 mol H_2 ,在标准状况下的体积为89.6 L,C错误; LiAlH_4 与乙酸乙酯反应生成乙醇, LiAlH_4 中H元素化合价由-1价变为+1价,失电子,则 LiAlH_4 作还原剂,D正确。

2. A 【解析】 $3\text{Cl}_2 \sim 60\text{e}^-$,当产生1 mol Cl_2 时,反应中转移20 mol e^- ,A错误; I_2 作还原剂, KClO_3 作氧化剂,氧化剂与还原剂的物质的量之比为11:6,B正确;工业上用石灰乳与氯气反应制备漂白粉的化学方程式为 $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,C正确;酸化的碘化钾溶液与 IO_3^- 反应的离子方程式为 $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,若淀粉溶液变蓝,则可证明食盐中存在 IO_3^- ,D正确。

3. C 【解析】题述流程中, MnSO_4 转化为 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 SO_4^{2-} 转化为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均为非氧化还原反应,A错误; O_2 可将 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 氧化为 MnO_3^{2-} , MnO_3^{2-} 能将 S^{2-} 氧化为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,则有氧化性: $\text{O}_2 > \text{MnO}_3^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,B错误;将0.1 mol 上层清液中的 S^{2-} 转化为 SO_4^{2-} ,该过程中S失去电子 $0.1 \text{ mol} \times 8 = 0.8 \text{ mol}$,而1 mol O_2 在反应中需要得到4 mol 电子,故理论上共需要 $n(\text{O}_2) = \frac{0.8 \text{ mol}}{4} = 0.2 \text{ mol}$,C正确; CaO 与水反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,溶液呈碱性,且 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 需在碱性环境中存在,故过程I中的离子方程式为 $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{MnO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$,D错误。

4. (1) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
(2) $\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{Ac})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

【解析】(1)在 H_2O_2 存在下Cu溶于稀 H_2SO_4 ,生成 CuSO_4 和 H_2O ,该反应的化学方程式为 $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2)过氧化氢促进金属Pb在醋酸溶液中转化为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$,过氧化氢与Pb、HAc发生氧化还原反应生成 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 和 H_2O ,依据得失电子守恒和原子守恒可知,反应的化学方程式为 $\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{Ac})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

高考

精准练

精选试题·研析考向·精准训练

专题四 物质结构与性质 元素周期律

微专题7 “位—构—性”综合推断

高考

怎么考

基础性·综合性·应用性·创新性

1. A 【解析】 Z_2 是氧化性最强的单质,则Z是F,X、Y、Z相邻,且W、X、Y、Z为原子序数依次增加的同一短周期元素,则X为N,Y为O,W的核外电子数与X的价层电子数相等,则W为B。由分析可知,W为B,X为N,Z是F, WZ_3 为 BF_3 , XZ_3

为 NF_3 , BF_3 中心B原子的价层电子对数为3,无孤电子对,空间结构为平面三角形,为非极性分子, NF_3 中心N原子的价层电子对数为4,有一个孤电子对,空间结构为三角锥形,为极性分子,则分子的极性: $\text{WZ}_3 < \text{XZ}_3$,A正确;由分析可知,X为N,Y为O,Z是F,同一周期从左往右,第一电离能呈增大趋势,但是N原子的价层电子排布为 $2\text{s}^2 2\text{p}^3$,2p为半满稳定结构,其第一电离能大于同周期相邻元素,则第一电离

能: $Y < X < Z$, B 错误; 由分析可知, W 为 B, X 为 N, Y 为 O, 则 X_2Y_3 为 N_2O_3 , W_2Y_3 为 B_2O_3 , 两种化合物中 N 和 B 的化合价都是 +3 价, 但是 N 的非金属性更强一些, 故 N_2O_3 的氧化性更强一些, C 错误; 由分析可知, X 为 N, Y 为 O, Z 为 F, 其中 N 对应的单质为氮气, 其中包含氮氮三键, 键能较大, D 错误。

2. B 【解析】短周期元素的基态原子有两个单电子, 可能为第二周期元素中的 C、O 和第三周期元素中的 Si、S, Q 与 Z 同主族, 结合原子序数大小关系可知, X、Z、Q 分别为 C、O、S, 则 Y 为 N, W 简单离子在同周期离子中半径最小, 则 W 为 Al。X 为 C, 能与多种元素(H、O、N、P、S 等)形成共价键, A 正确; Z 和 Q 形成的简单氢化物为 H_2O 和 H_2S , 由于 H_2O 分子间能形成氢键, 故 H_2O 的沸点高于 H_2S , B 错误; Y 为 N, Z 为 O, N 的最外层 p 轨道电子为半充满稳定结构, 故其第一电离能比 O 大, C 正确; W 为 Al, Z 为 O, O 的电负性大于 Al, D 正确。

3. C 【解析】甲~戊是短周期元素, 戊的最高价氧化物对应的水化物为强酸, 则可能是硫酸或高氯酸, 若是高氯酸, 则戊为 Cl, 甲为 N、乙为 F、丙为 P、丁为 S; 若是硫酸, 则戊为 S, 甲为 C、乙为 O、丙为 Si、丁为 P。根据同周期主族元素从左到右原子半径逐渐减小, 同主族元素从上到下原子半径逐渐增大, 可知原子半径: 丁 > 戊 > 乙, 故 A 正确; 根据同周期主族元素从左到右非金属性逐渐增强, 可知非金属性: 戊 > 丁 > 丙, 故 B 正确; 甲的氢化物可能为氨气, 也可能为甲烷、乙烷等, 若是氨气, 则遇氯化氢一定有白烟产生, 若是甲烷、乙烷等, 则遇氯化氢不反应, 没有白烟生成, 故 C 错误; 丙的最高价氧化物对应的水化物可能是硅酸, 也可能是磷酸, 都一定能与强碱反应, 故 D 正确。

4. D 【解析】W 是有机分子的骨架元素, 则为 C; 由某离子液体阴离子的结构可知, M 形成 6 个共价键, 为第 VI A 族元素, 则为 S, Z 形成 1 个共价键, 原子序数小于 S, 则为 F, Y 形成 2 个共价键, 则为 O; 由原子序数可知 X 为 N。F 元素无正化合价, A 项错误; 基态 C 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 未成对电子数为 2, 基态 O 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 未成对电子数也为 2, B 项错误; 该阴离子中 N 形成 2 个单键, 有 2 个孤电子对, 满足 8 电子稳定结构, C 项错误; NH_3 的水溶液呈碱性, H_2S 的水溶液呈酸性, 故水溶液的 $pH: NH_3 > H_2S$, D 项正确。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

命题角度一

例 1 C 【解析】根据题中所给的信息, 基态 X 原子 s 轨道上的电子数和 p 轨道上的电子数相等, 可以推测 X 为 O 元素或 Mg 元素, 由荧光粉的结构可知, X 主要形成的是酸根离子, 因此 X 为 O 元素; 基态 X 原子中未成对电子数为 2, 因此基态 Y、Z 原子的未成对电子数分别为 1、3, 又因 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大, 故 Y 可能为 F 元素或 Na 元素, Z 为 P 元素, 又因 W 为金属元素且荧光粉的结构中 Y 与 W 化合, 故 Y

为 F 元素, WF_2 中 W 为 +2 价, 故其为 Ca 元素, 据此分析解題。同一周期从左到右, 主族元素的电负性逐渐增大, 同一主族从上到下, 元素的电负性逐渐减小, 故四种元素的电负性大小为 $Y > X > Z > W$, A 错误; 同一周期主族元素的原子半径从左到右依次减小, 同一主族元素的原子半径从上到下依次增大, 故四种元素的原子半径大小为 $Y < X < Z < W$, B 错误; F_2 与水反应生成 HF 和 O_2 , Ca 与水反应生成氢氧化钙和氢气, 两反应均可以生成气体, C 正确; Z 元素的最高价氧化物对应的水化物为 H_3PO_4 , H_3PO_4 的氧化性主要体现在 +1 价的氢上, 氧化性不强, D 错误。

迁移应用 C 【解析】X 的一种核素常用于测定文物年代, X 为 C; 基态 Y 原子 s 能级电子总数与 p 能级电子总数相等, Y 核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^4$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, Y 为 O 或 Mg; X 原子与 Y 原子的价层电子数之和与 Z 原子的价层电子数相等, 若 Y 为 O, 则 Z 价层电子数为 10, 不存在, 若 Y 为 Mg, 则 Z 的价层电子数为 6, Z 为 S, W 为 Cl。X、W 形成的化合物为 CCl_4 , 不溶于水, A 错误; 最高价氧化物对应水化物的酸性: $H_2SO_4 > H_2CO_3$, B 错误; Y 为 Mg, 其最外层为 $3s^2$, 处于全满的较稳定状态, 其第一电离能大于同周期相邻的两种元素, C 正确; 电子层数越多, 原子半径越大, 电子层数相同时, 核电荷数越小, 原子半径越大, 则原子半径: $Y > Z > W > X$, D 错误。

命题角度二

例 2 D 【解析】由题给信息推知, X、Y、Z、W、M 分别为 Al、C、N、O、S。同周期主族元素从左到右, 元素的电负性逐渐增大, 则电负性: $O > N > C$, A 正确; 同一周期元素, 第一电离能随着原子序数增大而呈增大趋势, 但第 V A 族元素第一电离能大于其相邻元素, 故第一电离能: $N > O > C$, B 正确; 工业上通过电解熔融的 Al_2O_3 可以得到 Al, C 正确; 将 N_2O_4 通入烧瓶后会发生可逆反应: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, 故容器内会出现红棕色, D 错误。

迁移应用 D 【解析】由题干提供短周期(即一、二、三周期)周期表可知, 甲为 H、乙为 Li、丁为 Na, 设丙中 p 轨道电子数为 x, 则戊中 p 轨道电子数为 $6+x-1$, 基态丙原子与基态戊原子的 p 轨道电子数之和为 9, 即 $6+x-1+x=9$, 解得 $x=2$, 即基态丙原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 即为 C, 基态戊原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, 即为 Al。由分析可知, 乙为 Li, 3 号元素, 则基态乙原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^1$, A 正确; 由分析可知, 甲为 H, 戊为 Al, 仅由甲和戊形成的化合物中 H 为 -1 价, 故具有还原性, B 正确; 由分析可知, 丁为 Na, 戊为 Al, 同一周期从左往右元素第一电离能呈增大趋势, 故第一电离能 $Al > Na$, 即戊 > 丁, C 正确; 由分析可知, 戊为 Al, 戊的最高价氧化物对应的水化物即 $Al(OH)_3$, 其只能与强碱反应, 而不能与氨水反应, D 错误。

命题角度三

例 3 C 【解析】由共价化合物的结构可知, W 能形成 4 个共价键, Y 形成 2 个共价键, X、Y、Z、W 是原子序数依次增大的短周期元素, W 的原子序数等于 X 与 Y 的原子序数之和, 则 X

为C元素、Y为O元素、W为Si元素,由 X_2Z_5 可知,Z为F元素。同周期主族元素从左到右原子半径依次减小,则C、O、F的原子半径大小顺序为 $\text{C} > \text{O} > \text{F}$,A正确;同周期主族元素从左到右非金属性依次增强,同主族元素从上到下非金属性依次减弱,则C、O、Si的非金属性强弱顺序为 $\text{O} > \text{C} > \text{Si}$,B正确;位于元素周期表右上角的氟元素,其非金属性最强,氟单质具有很强的氧化性,C错误;原子序数为82的元素为铅元素,与硅元素都位于元素周期表第ⅣA族,D正确。

迁移应用 A 【解析】 W、X、Y、Z、Q是核电荷数依次增大的短周期元素,W形成1个单键且核电荷数最小,Z形成1个单键且核电荷数大于W小于Q,则W为H;X形成4个单键,核电荷数大于H,且小于其他三种元素,X为C;Y形成2个单键,核电荷数大于C,Y为O;W、Y原子序数之和等于Z,Z为F;Y原子价电子数为Q原子价电子数的2倍,Q形成4个单键且该阴离子带一个单位的负电荷,且Q在F之后,故Q为Al。W与X的化合物不一定为极性分子,如 CH_4 就是非极性分子,A错误;同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势,则第一电离能大小顺序为 $\text{F} > \text{O} > \text{C}$,B正确;Q为Al, Al_2O_3 为两性氧化物,C正确;Al最外层只有3个电子,该阴离子中Q与3个L之间形成普通共价键,与另一个L形成配位键,D正确。

高考 精准备

精选试题 创新考向 精准训练

- 1. A 【解析】** E在地壳中含量最多,则E为氧元素,X的基态原子价层电子排布式为 ns^{n-1} ,则X为Li或Mg,5种主族元素在每个短周期均有分布,且仅有Y和M同族,而Y的基态原子价层p轨道半充满,则Y和M可能为N或P,可确定Z为氢元素,则X为镁元素,X与M同周期,则M为磷元素、Y为氮元素。元素电负性: $\text{O} > \text{N} > \text{H}$,A正确;氨、水分子间都存在氢键,故沸点高,且常温下 H_2O 为液态, NH_3 为气态,所以氢化物沸点: $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{PH}_3$,B错误;同周期自左向右第一电离能呈增大趋势,但第ⅡA族、第ⅤA族元素第一电离能大于其相邻元素,所以 $\text{N} > \text{O} > \text{Mg}$,C错误; NH_3 的中心原子的价层电子对数为 $3+1=4$,有一个孤电子对,空间结构为三角锥形, NO_3^- 的中心原子的价层电子对数为 $3+0=3$,没有孤电子对, NO_3^- 空间结构为平面三角形,D错误。
- 2. B 【解析】** X、Y、Z、W、Q均为短周期元素,W的最高价氧化物对应的水化物是一种三元酸,三元酸为 H_3PO_4 。则W为P,Q为S,Z为Si,Y为Al,X为C。P的3p能级为半充满状态,第一电离能大于同周期相邻元素,所以元素的第一电离能: $\text{W} > \text{Q} > \text{Z}$,故A错误;X为C,C与氢元素能组成乙炔,为直线形分子,故B正确;X为C,Z为Si,C的单质的晶体类型可以为共价晶体、分子晶体,也有石墨这类混合型晶体,不一定和Si的单质的晶体类型相同,故C错误;Y为Al,最高价氧化物为 Al_2O_3 ,Q为S,Q元素的气态氢化物为 H_2S , Al_2O_3 和 H_2S 不发生反应,故D错误。
- 3. A 【解析】** X、Y、Z、R、Q是原子序数依次增大的五种短周期主族元素,由两种化合物的结构示意图可知,X、Y、Z、R、Q形成共价键的数目分别为4、3、2、1、5,则五种元素分别为C元素、N元素、O元素、F元素、P元素。由两种化合物的结构示意图可知,化合物中磷原子的最外层电子数为10,不满足最外层8电子稳定结构,故A错误;C元素、N元素、O元素、F元素、P元素中位于元素周期表右上角的氟元素的非金属性最强,元素的非金属性越强,简单氢化物的稳定性越强,故B正确;红棕色二氧化氮转化为无色四氧化二氮的反应为放热反应,降低温度,平衡向正反应方向移动,气体的颜色变浅,则将装有二氧化氮气体的透明密闭容器浸入冰水中,气体颜色变浅,故C正确;氧气和臭氧是氧元素形成的不同种单质,互为同素异形体,臭氧是大气污染物之一,则臭氧在大气中的含量与环境污染密切相关,故D正确。

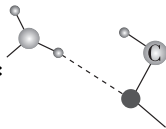
- 4. D 【解析】** X是有机分子的骨架元素,则X为C元素;W基态原子的M层为全充满、N层只有一个电子,即W的价层电子排布为 $3d^{10}4s^1$,即W为Cu元素;M、X、Y、Z为原子序数依次增大的短周期非金属元素,根据结构式可知,M为H元素,Y为N元素,Z为P元素。电子层数越多,原子半径越大,电子层数相同,核电荷数越小,原子半径越大,则原子半径由大到小的顺序为 $\text{Z} > \text{X} > \text{Y}$,A错误;同周期主族元素从左到右第一电离能呈增大趋势,N的第一电离能大于C,Cu的电子层数最大,更容易失去一个电子,其第一电离能最小,故第一电离能由大到小的顺序为 $\text{Y} > \text{X} > \text{W}$,B错误;该配合物中与W形成配位键的右侧X,不满足8电子稳定结构,C错误;该配合物中X的价层电子对数有3和4,故其杂化类型有 sp^2 、 sp^3 ,D正确。

微专题8 原子结构与性质

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

- 1. A 【解析】** 如图:



该晶体中存在 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键,A正确;同周期元素从左向右第一电离能呈增大趋势,N原子的2p轨道为半充满状态,其基态原子的第一电离能较大,第一电离能: $\text{C} < \text{O} < \text{N}$,B错误;基态原子未成对电子数:B有1个,C有2个,N有3个,O有2个,故基态原子未成对电子数: $\text{B} < \text{C} = \text{O} < \text{N}$,C错误; $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 为平面结构,故N采用 sp^2 杂化方式, $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$ 中B与O形成4个 σ 键,无孤电子对,O形成2个 σ 键,有2个孤电子对,B和O均采用 sp^3 杂化,D错误。

- 2. (1)2:1(或1:2) (2)ad d**

【解析】 (1)基态S原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$,价层电子轨道表示式为

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
3s	3p			

则两种自旋状态的电子数之比为2:1(或1:2)。

(2)F的原子序数为9,其基态原子电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^5$ 。若基态氟原子2p能级上的1个电子跃迁到3s能级上,其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$,属于氟原子的激发态,a正确;若为

$1s^2 2s^2 2p^4 3d^2$, 其核外共 10 个电子, 不是氟原子, b 错误; 若为 $1s^2 2s^2 2p^5$, 其核外共 8 个电子, 不是氟原子, c 错误; 若为 $1s^2 2s^2 2p^3 3p^2$, 基态氟原子 2p 能级上的 2 个电子跃迁到 3p 能级上, 属于氟原子的激发态, d 正确。同一原子 3p 能级的能量比 3s 能级的能量高, 因此能量较高的是 $1s^2 2s^2 2p^3 3p^2$ 。

3. (1) $3d^6$

(2) ① $[Ar]3d^{10}$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^6 3d^{10}$ ② 哑铃

【解析】 (2) ① 锌元素的原子序数为 30, 基态锌离子的价电子排布式为 $[Ar]3d^{10}$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^6 3d^{10}$ 。

② 配体 L^{2-} 所含元素中氧元素的电负性最大, 氧原子处于基态时, 电子云轮廓图为哑铃形的 2p 能级的电子占据最高能级。

4. (1) $3s^2 3p^4$

(2) $I_1(O) > I_1(S)$, 氧原子半径小, 原子核对最外层电子的吸引力大, 不易失去一个电子

【解析】 (1) S 是第三周期第 VI A 族元素, 基态 S 原子的价层电子排布式为 $3s^2 3p^4$ 。(2) S 和 O 为同主族元素, O 原子核外有 2 个电子层, S 原子核外有 3 个电子层, O 原子半径小, 原子核对最外层电子的吸引力大, 不易失去 1 个电子, 即 O 的第一电离能大于 S 的第一电离能。

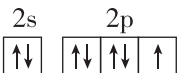
高考 考什么

必备知识·关键能力·学科素养

命题角度一

例 1 (1) $4s^2 4p^4$

(2) $1s^2 2s^2 2p^4$ 或 $[He]2s^2 2p^4$ 2

(3) 

【解析】 (1) 基态硫原子价电子排布式为 $3s^2 3p^4$ 。Se 与 S 同族, Se 为第四周期元素, 因此基态硒原子价电子排布式为 $4s^2 4p^4$ 。

(2) O 为 8 号元素, 其基态原子核外有 8 个电子, 因此基态 O 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$ 或 $[He]2s^2 2p^4$, 其 1s、2s 轨道全充满, 2p 轨道有 2 个未成对电子。

(3) F 为第 9 号元素, 其基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^5$,

则其价电子排布图为 

迁移应用 (1) 9 (2) $3d^6 4s^2$

(3) $3d^5 4s^2$

(4) 2 : 1

【解析】 (1) 基态 F 原子共有 9 个核外电子, 则每个电子都有对应的轨道和自旋状态, 所以核外电子的运动状态有 9 种。

(2) 基态 Fe 原子的价层电子排布式为 $3d^6 4s^2$ 。

(3) Mn 元素是第 25 号元素, 其价层电子排布式为 $3d^5 4s^2$ 。

(4) 基态 C 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 成对电子数为 4, 未成对电子数为 2, 其比值为 2 : 1。

命题角度二

例 2 A **【解析】** 电子层结构相同时, 核电荷数越小, 离子半径越大, 则离子半径: $r(Al^{3+}) < r(Na^+)$, A 正确; 同周期主族元

素从左到右, 电负性逐渐增大, 则电负性: $\chi(F) > \chi(O)$, B 错误; O 是非金属元素, Na 是活泼金属元素, Na 比 O 更易失去电子, 故电离能: $I_1(O) > I_1(Na)$, C 错误; 元素的金属性: $Na > Al$, 则碱性: $NaOH > Al(OH)_3$, D 错误。

迁移应用 (1) $3d^6 4s^2$ O > Si > Fe > Mg + 2

(2) a 同一周期第一电离能总体呈上升趋势, 但由于 N 元素的 2p 能级为半充满状态, 因此 N 元素的第一电离能较 C、O 两种元素高 b

(3) Cu Cu 的第一电离能比 Zn 的第一电离能小, 但 Cu 失去 1 个电子后形成的 Cu^+ 的价层电子排布为 $3d^{10}$, 较难失去电子, Zn 失去 1 个电子后形成的 Zn^+ 的价层电子排布为 $3d^{10} 4s^1$, 较易失去 1 个电子达到稳定状态, Cu 的第二电离能比 Zn 的第二电离能大

【解析】 (1) Fe 是 26 号元素, 其基态原子的价电子排布式为 $3d^6 4s^2$ 。镁橄榄石中各元素按照元素周期律知, 电负性大小顺序为 $O > Si > Fe > Mg$, 依据化合物中各元素化合价代数和为 0 知, 铁的化合价为 +2。

(2) C、N、O、F 四种元素在同一周期, 同一周期从左向右元素的第一电离能总体呈上升趋势, 但由于 N 元素的 2p 能级为半充满状态, 因此 N 元素的第一电离能较 C、O 两种元素高, 因此 C、N、O、F 四种元素的第一电离能从小到大的顺序为 $C < O < N < F$, 满足这一规律的图像为 a。气态基态正二价阳离子失去 1 个电子生成气态基态正三价阳离子所需要的能量为该原子的第三电离能, 同一周期从左向右元素的第三电离能总体也呈升高趋势, 但由于 C 原子在失去 2 个电子之后的 2s 能级为全充满状态, 因此其再失去一个电子需要的能量稍高, 则满足这一规律的图像为 b。

(3) Cu 的价层电子排布为 $3d^{10} 4s^1$, 易失去 1 个 4s 电子达到稳定状态, Zn 的价层电子排布为 $3d^{10} 4s^2$, 4s 轨道为全充满稳定状态, 不易失去电子, 故 Cu 的第一电离能比 Zn 的第一电离能小, Cu^+ 的价层电子排布为 $3d^{10}$, Zn^+ 的价层电子排布为 $3d^{10} 4s^1$, Cu^+ 的 3d 能级处于全充满稳定状态, Zn^+ 易失去 4s 能级上的 1 个电子形成稳定结构, 故 Cu 的第二电离能比 Zn 的第二电离能大, 因此第二电离能与第一电离能差值更大的是 Cu。

高考 精准练

精选试题·明析考向·精准训练

- C **【解析】** 同周期元素从左到右, 元素的第一电离能呈增大趋势, 由于 N 的 2p 轨道处于半充满的稳定状态, 较难失去电子, 其第一电离能大于 O, 故第一电离能: $N > O > C$, A 错误; K 是金属, 其电负性小于 S 和 O, 同主族自上而下, 元素的电负性逐渐减小, 故电负性: $O > S > K$, B 错误; NO_3^- 中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 + 1 - 3 \times 2) = 3$, 不含孤电子对, 则 N 原子采取 sp^2 杂化, NO_3^- 的空间结构为平面三角形, C 正确; CO_2 分子的结构式为 $O=C=O$, 分子的空间结构为直线形, C 原子采取 sp 杂化, D 错误。
- AB **【解析】** ① 为基态硅原子; ② 为失去一个电子的基态

Si^+ ; ③为激发态的硅原子。三种微粒的核电荷数都是14,根据核外电子数多少及电子所处的能级可知,微粒半径大小顺序为③>①>②,A正确;电子排布属于基态硅原子的是①,属于基态硅离子的是②,B正确;③为激发态硅原子,电离一个电子所需能量小于基态硅原子(①),②为基态 Si^+ ,电离一个电子所需能量大于基态硅原子(①),C错误;②基态 Si^+ 得电子能力比基态硅原子强,D错误。

3. (1)3 哑铃形 $ds\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 或 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$
(2) $\text{O}>\text{N}>\text{H}$ (3) $\text{N}>\text{O}>\text{Al}>\text{Na}$ (4)Al
(5)难 由 Mn^{2+} 转化为 Mn^{3+} 时,3d能级由较稳定的 $3d^5$ 半充满状态转变为不稳定的 $3d^4$ 状态,较难(或 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 时,3d能级由不稳定的 $3d^6$ 状态转变为较稳定的 $3d^5$ 半充满状态,较易)

【解析】 a~f是原子序数依次增大的前四周期的六种元素,a元素原子核外电子只有一种自旋取向,则a为H元素;c元素原子的价层电子排布是 $ns^2 np^{2n}$,而 $n=2$,则c为O元素;b的原子序数小于氧,b元素原子最高能级不同轨道上都有电子,并且自旋方向相同,其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$,则b为N元素;f元素原子的最外层只有一个电子,其次外层内的所有轨道的电子均成对,则f处于第四周期,其核外电子排布式 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$,故f为Cu;d的原子序数大于氧,d元素原子中只有两种形状的电子云,最外层只有一种自旋方向的电子,只有s、p轨道,其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$,e和d的最高能层数相同,其价层电子数等于其电子层数,若d为Na,则e为Al。(1)Al元素基态原子占据的最高能级为3p,p能级共有3个原子轨道,其形状是哑铃形;铜元素位于周期表的ds区,其基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$;(2)元素的非金属性越强电负性越大,氧、氮、氢的非金属性依次减弱,则电负性依次减小,即 $\text{O}>\text{N}>\text{H}$;(3)同周期元素随核电荷数的增加,第一电离能增大,故 $\text{Na}<\text{Al}$,但氮原子的2p轨道为稳定的半充满结构,第一电离能大于相邻的氧,即 $\text{N}>\text{O}$,非金属的第一电离能大于金属的第一电离能,故N、O、Na、Al第一电离能由大到小的顺序为 $\text{N}>\text{O}>\text{Al}>\text{Na}$;(4)该元素第四电离能剧增,说明该元素最外层电子数为3,应是Al元素;(5)Mn为25号元素,核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$, Mn^{2+} 的价电子排布式为 $3d^5$,半充满,更稳定,而 Fe^{2+} 的价电子排布式为 $3d^6$,易失去1个电子生成更稳定的 $3d^5$ 结构。

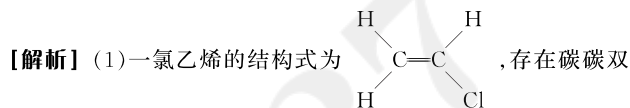
微专题9 分子结构与性质

高考 怎么考

1. A **【解析】** 甲烷分子的中心C原子的价层电子对数为4,水分子的中心O原子的价层电子对数也为4,所以二者的VSEPR模型都是四面体,A正确; SO_3^{2-} 中心S原子的价层电子对数为4,孤电子对数为1, CO_3^{2-} 中心C原子的价层电子对数为3,孤电子对数为0,所以 SO_3^{2-} 的空间构型为三角锥形, CO_3^{2-} 的空间构型为平面三角形,B错误; CF_4 为正四面体结

构,为非极性分子, SF_4 中心S原子的价层电子对数为5,有1个孤电子对,为极性分子,C错误; XeF_2 和 XeO_2 分子中,中心Xe原子的孤电子对数不相等,孤电子对数越多,对成键电子对的排斥力越大,所以二者键角不相等,D错误。

2. B **【解析】** 由 N_3^+ 的结构式可知,所有N原子均满足8电子稳定结构,A正确;中心N原子为 sp^3 杂化,与中心N原子直接相连的N原子为 sp^2 杂化,与端位N原子直接相连的N原子为 sp 杂化,则N原子的杂化方式有3种,B错误;中心N原子为 sp^3 杂化,则其空间结构为四面体形,C正确; N_3^+ 中含叠氮结构($\text{—}\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{N}}\text{—}$),常温下不稳定,D正确。
3. (1) sp^2 σ (2)一氯乙烷>一氯乙烯>一氯乙炔 Cl参与形成的大 π 键越多,形成C—Cl键的键长越短



键,碳原子采取 sp^2 杂化,因此C的一个 sp^2 杂化轨道与Cl的 $3p_x$ 轨道形成C—Cl σ 键。

(2)C的杂化轨道中s成分越多,形成的C—Cl越强,C—Cl的键长越短,一氯乙烷中碳原子采取 sp^3 杂化,一氯乙烯中碳原子采取 sp^2 杂化,一氯乙炔中碳原子采取 sp 杂化, sp 杂化时p成分少,s成分多, sp^2 杂化时p成分多,s成分少,因此三种物质中C—Cl键长顺序为一氯乙烷>一氯乙烯>一氯乙炔,同时Cl参与形成的大 π 键越多,形成的C—Cl的键长越短,一氯乙烯中Cl的 $3p_z$ 轨道与C的 $2p_z$ 轨道形成3中心4电子的大 π 键(Π_3^4),一氯乙炔中Cl的 $3p_y$ 、 $3p_z$ 轨道与C的 $2p_y$ 、 $2p_z$ 轨道形成2个3中心4电子的大 π 键(Π_3^4),因此三种物质中C—Cl键长顺序为一氯乙烷>一氯乙烯>一氯乙炔。

4. (1)四面体 sp^3 Si周围的 NH_2 基团体积较大,受热时斥力较强 $[\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 中Si—N键能相对较小];产物中气态分子数显著增多(熵增)

(2) H_2O 中H—O—H键角小于 SO_4^{2-} 中O—S—O键角; H_2O 中O和 SO_4^{2-} 中S的价层电子对数均为4,前者含2个孤电子对,后者不含孤电子对,孤电子对数越多,排斥力越大,键角越小

【解析】 (1) $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 中Si与N形成4个 σ 键,无孤电子对,为 sp^3 杂化,分子空间结构是四面体;N形成3个共价键,还含有1个孤电子对,为 sp^3 杂化。分子中— NH_2 之间斥力较强,且分解产生 NH_3 为熵增的反应。

高考 考什么

必备知识·关键能力·学科素养

命题角度一

- 例1 C **【解析】** 磷酰三叠氮分子不是对称结构,分子中的正、负电中心不重合,是极性分子,A项错误;磷酰三叠氮分子含有三个P—N及一个P=O,则空间结构为四面体形,B项错误;磷酰三叠氮是一种高能分子,加热条件下会分解并放出 N_2 ,C项正确;NPO为共价化合物,则电子式为: $\text{N}:::\text{P}::\ddot{\text{O}}:$,D项错误。

迁移应用 (1)正四面体 sp^3

(2)11:3

(3) $sp^2 >$ ClO_2 分子中 $Cl-O$ 键的键长小于 Cl_2O 中 $Cl-O$ 键的键长, ClO_2 分子中既存在 σ 键,又存在大 π 键,原子轨道重叠的程度较大,而 Cl_2O 只存在 σ 键,因此 ClO_2 中 $Cl-O$ 的键长较小

【解析】(1) $SiCl_4$ 中心 Si 原子的价层电子对数 $= 4 + \frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 4$,故空间结构为正四面体, Si 原子的杂化类型为 sp^3 。

(2)由结构模型可知,富马酸的结构简式为 $HOOCCH=CHCOOH$,分子中的单键为 σ 键,双键中含有 1 个 σ 键和 1 个 π 键,则分子中 σ 键和 π 键的数目比为 11:3。

(3)由 ClO_2 中存在 Π_3^2 可以推断,其中 Cl 原子提供 1 对电子,有一个 O 原子提供 1 个电子,另一个 O 原子提供 1 对电子,这 5 个电子处于相互平行的 p 轨道中形成大 π 键, Cl 原子提供孤电子对与其中一个 O 原子形成配位键,与另一个 O 原子形成的是普通的共价键(σ 键,这个 O 原子只提供了一个电子参与形成大 π 键),则 Cl 原子还有 1 个孤电子对, Cl 原子的价层电子对数为 3,则 Cl 原子的轨道杂化方式为 sp^2 ; Cl_2O 中心原子为 O , O 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{6 - 2 \times 1}{2} = 4$,有 2 个孤电子对,因此, O 原子的杂化方式为 sp^3 ,根据价层电子对互斥模型可知,价层电子对数 $= 4$ 时,VSEPR 模型为四面体形,价层电子对数 $= 3$ 时,VSEPR 模型为平面三角形, sp^2 杂化的键角一定大于 sp^3 的,因此,虽然 ClO_2 和 Cl_2O 均为 V 形结构,但 $O-Cl-O$ 键角大于 $Cl-O-Cl$ 键角,孤电子对对成键电子对的排斥作用也改变不了这个结论。 ClO_2 分子中既存在 σ 键,又存在大 π 键,原子轨道重叠的程度较大,而 Cl_2O 只存在 σ 键,因此 ClO_2 中 $Cl-O$ 的键长较小。

命题角度二

例 2 D **【解析】**正戊烷和新戊烷形成的晶体都是分子晶体,由于新戊烷支链多,其晶体排布不如正戊烷紧密,分子间作用力小,所以沸点较低,故 A 正确; AlF_3 为离子化合物,形成的晶体为离子晶体,熔点较高, $AlCl_3$ 为共价化合物,形成的晶体为分子晶体,熔点较低,则 AlF_3 的熔点远高于 $AlCl_3$,故 B 正确;由于电负性 $F > H$, $C-F$ 的极性大于 $C-H$,使得 CF_3COOH 羧基上的羟基极性增强,更容易电离出氢离子,酸性增强,故 C 正确;相同温度下,碳酸氢钠在水中的溶解度比碳酸钠小,原因是 HCO_3^- 在水溶液中通过氢键形成双聚或多聚离子,与阴离子电荷无关,故 D 错误。

迁移应用 (1)两者均为分子晶体,后者能形成分子间氢键,使分子间作用力增大,熔点更高

(2) $NaCl$ 是离子晶体, $SiCl_4$ 是分子晶体 $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 、 $SnCl_4$ 熔点依次升高。同为分子晶体,范德华力随相对分子质量增加而增大

(3)顺丁烯二酸发生一级电离后,更易形成稳定的分子内氢键,使二级电离更困难

【解析】(1)由于邻苯二甲酸酐和邻苯二甲酰亚胺均为分子晶体,而后者能形成分子间氢键,使分子间作用力增大,因此熔点更高。

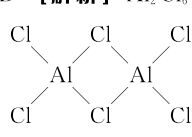
(2) $NaCl$ 是离子晶体, $SiCl_4$ 是分子晶体,离子键的强度明显大于分子间作用力,故 $NaCl$ 的熔点明显高于 $SiCl_4$ 。对于同族元素的氯化物 $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 、 $SnCl_4$,它们都是分子晶体,相对分子质量依次增大,分子间作用力依次增大,故 $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 、 $SnCl_4$ 熔点依次升高。

高考 精准练

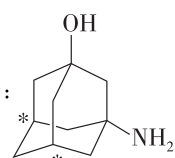
精准练

1. A **【解析】**有手性异构体的分子叫作手性分子,一般只含有 1 个手性碳原子的分子是手性分子,若含有多个手性碳原子,可能没有手性异构,A 错误;邻羟基苯甲醛形成分子内氢键,对羟基苯甲醛形成分子间氢键,分子间氢键可以使物质的沸点升高,因此邻羟基苯甲醛的沸点低于对羟基苯甲醛的沸点,B 正确;酰胺在酸或碱存在并加热的条件下可发生水解反应,酸性条件下生成羧酸和铵盐,碱性条件下生成羧酸盐和氨,C 正确;冠醚(18-冠-6)的空腔直径大小为 $260 \sim 320$ pm,可以适配 K^+ (直径为 276 pm),冠醚与碱金属离子之间以弱相互作用形成超分子,D 正确。

2. B **【解析】**甲醇可看成是甲烷中的一个氢原子被羟基取代得到的,为四面体结构,是由极性键组成的极性分子,A 正确; N_2H_4 中 N 原子的杂化方式为 sp^3 ,不是平面形,B 错误; N_2H_4 分子中连接 N 原子的 H 原子数多,存在氢键的数目多,而偏二甲肼 $[(CH_3)_2NNH_2]$ 只有一端可以形成氢键,另一端的两个甲基基团比较大,影响了分子的排列,其沸点较 N_2H_4 的低,C 正确; CH_3OH 为四面体结构,—OH 结构类似于水的结构, $(CH_3)_2NNH_2$ 的键线式为 ,两者分子中 C 、 O 、 N 杂化方式均为 sp^3 ,D 正确。

3. D **【解析】** Al_2Cl_6 分子通过配位键形成 8 电子稳定结构:
,A 项正确; Al_2Cl_6 分子结构对称,为非极性分子,B 项正确;氨气的存在破坏了 Al_2Cl_6 内配位键,故说明 NH_3 的配位能力大于氯,C 项正确; Br 的半径比 Cl 大,则 Br 与 Al 的配位能力更差, Al_2Br_6 比 Al_2Cl_6 更容易与 NH_3 反应,D 项错误。

4. B **【解析】**分子中 O 原子和 N 原子的价层电子对数均为 4,故均为 sp^3 杂化,A 正确;分子中 O 、 N 原子的价层电子对个数都是 4,且 O 含有 2 个孤电子对, N 含有 1 个孤电子对,孤电子对和成键电子对之间的排斥力大于成键电子对之间的斥力,故分子中 $C-O-H$ 的键角小于 $C-N-H$ 的键角,B 错误;电负性 $O > N > H$,分子中 $O-H$ 的极性大于 $N-H$ 的极性,C 正确;手性碳原子一定是饱和碳原子,手性碳原子所连接的四个原子或基团不同,则分子中含有 2 个手性碳原子,如

图中,标“*”的碳原子:
,D 正确。

5. (1)三者均为分子晶体, H_2Se 的相对分子质量大于 H_2S , H_2Se 的分子间作用力大于 H_2S , H_2O 形成分子间氢键导致沸点异常升高, 故沸点的大小顺序为 $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$
- (2)非极性 乌洛托品与水形成分子间氢键, 而金刚烷则不能, 故前者的水溶性更高
- (3)大于 大于 大于
- (4) $\text{B}-\text{O}$ 键能大于 $\text{B}-\text{B}$ 和 $\text{B}-\text{H}$, 所以更易形成稳定性更强的 $\text{B}-\text{O}$

微专题 10 晶体结构与性质

高考 怎么考

基础性·综合性·应用性·创新性

1. B 【解析】 Ca^{2+} 的配位数为与其距离最近且等距离的 F^- 的个数, 由题图可知, Ca^{2+} 位于体心, F^- 位于面心, 所以 Ca^{2+} 的配位数为 6, A 正确; F^- 与 K^+ 的最近距离为棱长的 $\frac{\sqrt{2}}{2}$, F^- 与 Ca^{2+} 的最近距离为棱长的 $\frac{1}{2}$, F^- 与 F^- 的最近距离为棱长的 $\frac{\sqrt{2}}{2}$, 所以与 F^- 距离最近的是 Ca^{2+} , B 错误; K^+ 位于顶角, 所以晶胞中 K^+ 个数为 $\frac{1}{8} \times 8 = 1$, F^- 位于面心, 晶胞中 F^- 个数为 $\frac{1}{2} \times 6 = 3$, Ca^{2+} 位于体心, 所以晶胞中 Ca^{2+} 个数为 1, 综上, 该物质的化学式为 KCaF_3 , C 正确; F^- 与 Cl^- 半径不同, 替换后晶胞棱长将改变, D 正确。
2. C 【解析】根据均摊法, 图甲的晶胞中 Li 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 1 = 3$, O 的个数为 $2 \times \frac{1}{2} = 1$, Cl 的个数为 $4 \times \frac{1}{4} = 1$, 该晶胞的质量为 $\frac{3 \times 7 + 1 \times 16 + 1 \times 35.5}{N_A} \text{ g} = \frac{72.5}{N_A} \text{ g}$, 晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, 则该晶体的密度为 $\frac{72.5}{N_A} \text{ g} \div (a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3) = \frac{72.5}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, A 项正确; 图甲晶胞中, O 位于面心, 与 O 等距离且最近的 Li 有 6 个, O 原子的配位数为 6, B 项正确; 根据均摊法, 图乙晶胞中 Li 的个数为 1, Mg 和空位共有 $8 \times \frac{1}{4} = 2$ 个, 其中 Mg 的个数小于 2, O 的个数为 $2 \times \frac{1}{2} = 1$, Cl 和 Br 共有 $4 \times \frac{1}{4} = 1$ 个, 根据化合物中正负化合价的代数和为 0, 图乙表示的化学式为 $\text{LiMgOCl}_x\text{Br}_{1-x}$, C 项错误; 进行镁离子取代及卤素共掺杂后, 可获得高性能固体电解质材料, 说明 Mg^{2+} 取代产生的空位有利于 Li^+ 的传导, D 项正确。
3. C 【解析】由 LaH_2 的晶胞结构可知, 晶胞内 8 个小立方体的中心各有 1 个 H 原子, 若以右侧面心 La 为研究对象, 与之最近的 H 原子有 8 个, 则 La 的配位数为 8, 故 A 正确; LaH_2 中, H 和 H 的最短距离为晶胞边长的一半, 即 281.05 pm, LaH_x 中, H 和 H 的最短距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4} \times 484.0 \text{ pm} - 107.9 \text{ pm} \approx$

101.7 pm, 则晶体中 H 和 H 的最短距离: $\text{LaH}_2 > \text{LaH}_x$, 故 B 正确; 由题干信息可知, 在 LaH_2 晶胞中, 每个 H 结合 4 个 H 形成类似 CH_4 的结构得到 LaH_x , 这样的结构有 8 个, LaH_x 晶胞中共有 40 个 H, 除去顶角间直接相连的 8 个 H, 剩余 32 个 H 可形成笼状结构, 但不是闭合的, 故 C 错误; LaH_x 晶胞中含 H 质量为 $\frac{40}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$, 晶胞的体积为 $(484.0 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = (4.84 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$, 则 LaH_x 单位体积中含氢质量的计算式为

$$\frac{40}{(4.84 \times 10^{-8})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{故 D 正确。}$$

4. (1)Fe $3d^5$ (2)①6 ② $\frac{480}{a^3 N_A} \times 10^{21}$

【解析】(1)由图可知, “●”代表 $\text{M}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, “○”代表 BH_4^- , “●”处于 8 个顶角和 6 个面心, 则每个晶胞中含“●”的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 8 个“○”均处于晶胞内部, 则“●”和“○”的个数之比为 $4 : 8 = 1 : 2$, 故该晶体的化学式为 $\text{M}(\text{NH}_3)_6 \cdot (\text{BH}_4)_2$, 根据化合物中化合价代数和为 0, 可得 M 元素显 +2 价; 又知该化合物的摩尔质量为 $188 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则有 $A_r(\text{M}) + 17 \times 6 + 15 \times 2 = 188$, 解得 $A_r(\text{M}) = 56$, 故 M 元素为 Fe。M 离子为 Fe^{2+} , 基态 Fe 原子核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$, 失去 4s 轨道上的 2 个电子得到 Fe^{2+} , 故 Fe^{2+} 的价电子排布式为 $3d^6$ 。

(2)①由晶胞结构可知, 晶胞中位于顶角的亚铁离子与位于棱上的阴离子 S_2^{2-} 间的距离最近, 则亚铁离子紧邻的阴离子个数为 6。

②由晶胞结构可知, 晶胞中位于顶角和面心的 Fe^{2+} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 位于棱上和体心的 S_2^{2-} 离子个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, 设晶体的密度为 $d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 由晶胞的质量公式可得: $\frac{4 \times (56 + 32 \times 2)}{N_A} = 10^{-21} a^3 \text{ cm}^3 d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 解得 $d = \frac{480}{a^3 N_A} \times 10^{21}$ 。

高考 考什么

必备知识·关键能力·学科素养

命题角度一

例 1 A 【解析】Al 和 Ga 均为第 III A 族元素, N 属于第 V A 族元素, AlN 、 GaN 的成键结构与金刚石相似, 则其为共价晶体, N 原子与其相邻的原子形成 3 个普通共价键和 1 个配位键。 AlN 、 GaN 为结构相似的共价晶体, 由于 Al 原子的半径小于 Ga, $\text{N}-\text{Al}$ 的键长小于 $\text{N}-\text{Ga}$ 的, 则 $\text{N}-\text{Al}$ 的键能较大, 键能越大则其对应的共价晶体的熔点越高, 故 GaN 的熔点低于 AlN , A 错误; 不同种元素的原子之间形成的共价键为极性键, 故两种晶体中所有化学键均为极性键, B 正确; 金刚石中每个 C 原子形成 4 个共价键 (即 C 原子的价层电子对数为 4), C 原子无孤电子对, 故 C 原子均采取 sp^3 杂化, 由于 AlN 、 GaN 的成键结构与金刚石类似, 则 AlN 、 GaN 晶体中所有原子均采取 sp^3 杂化, C 正确; 金刚石中每个 C 原子与其周围 4 个 C 原子形成共价键, 即 C 原子的配位数是 4, 由于 AlN 、 GaN 的成键结构与金刚石类似, 则 AlN 、 GaN 晶体中所有原

子的配位数也均为 4, D 正确。

迁移应用 (1) 氟离子半径小于碘离子, 氢氟键键能更大, 更容易形成, 故氟更易夺取铵根离子中的氢生成 HF

(2) $\text{C} \quad \text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 为离子晶体, 而 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为分子晶体

【解析】 (1) 氟离子半径小于碘离子, 氢氟键键能更大, 更容易形成, 故氟更易夺取铵根离子中的氢生成 HF, 导致 NH_4F 比 NH_4I 更易分解。

(2) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 中镍可以提供空轨道, C 的电负性比 N 小, 碳原子更易提供孤电子对形成配位键, 故配位原子是 C; $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 的熔点高于 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的原因是 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 为离子晶体, 而 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为分子晶体, 离子晶体熔点一般高于分子晶体。

命题角度二

例 2 C 【解析】 根据晶胞结构可知, K 个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, Ca 个

数为 1, B 个数为 $12 \times \frac{1}{2} = 6$, C 个数为 $12 \times \frac{1}{2} = 6$, 故该晶体最简化学式为 KCaB_6C_6 , A 正确; 根据晶胞结构可知, Ca^{2+} 位于晶胞体心, K^+ 位于顶角, 则晶体中与 K^+ 最近且距离相等的 Ca^{2+} 有 8 个, B 正确; 根据晶胞结构可知, 晶胞中 B 和 C 原子构成 6 个四边形和 8 个六边形, 共 14 个面, C 错误; 根据选项 A 分析可知, 晶胞质量为 $\frac{217}{N_A}$ g, 晶胞体积为 $a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,

则其密度为 $\frac{2.17 \times 10^{32}}{a^3 \cdot N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 正确。

迁移应用 (1) $\text{CuCl}_2 + 4\text{K} + 2\text{F}_2 \xrightarrow{\text{一定条件}} \text{K}_2\text{CuF}_4 + 2\text{KCl}$

$$\frac{436 \times 10^{30}}{a^2 c N_A}$$

$$(2) \textcircled{1} \text{KFe}_2\text{Se}_2 \quad 4 \quad \textcircled{2} \frac{2 \times (39 + 56 \times 2 + 79 \times 2)}{N_A \times 0.4^2 \times 1.4 \times 10^{-21}}$$

【解析】 (1) 一定条件下, CuCl_2 、K 和 F_2 反应生成 KCl 和化合物 X, 由质量守恒可知 X 中一定含有 Cu、F, 已知 X 属于四方晶系, 其中 Cu 化合价为 +2。由晶胞结构图可知, 该晶胞中含有黑球的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$ 、白球的个数为 $16 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 8$ 、灰色球的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 则 X 中含有 3 种元素, 其原子个数比为 $2:4:1$, 由于其中 Cu 化合价为 +2、F 的化合价为 -1, 为满足原子个数比和各元素化合价的代数和为 0, 第 3 种元素只能为 K, 可以推断 X 为 K_2CuF_4 , 上述反应的化学方程式为 $\text{CuCl}_2 + 4\text{K} + 2\text{F}_2 \xrightarrow{\text{一定条件}} \text{K}_2\text{CuF}_4 + 2\text{KCl}$ 。若阿伏伽德罗常数的值为 N_A , 晶胞的质量为 $\frac{2 \times 218}{N_A}$ g,

晶胞的体积为 $a^2 c \text{ pm}^3 = a^2 c \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, 化合物 X 的密度

$$\rho = \frac{\frac{2 \times 218}{N_A} \text{ g}}{a^2 c \times 10^{-30} \text{ cm}^3} = \frac{436 \times 10^{30}}{a^2 c N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

(2) ①由平面投影图可知, 晶胞中钾原子位于顶角和体心, 钾原子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 铁原子位于 4 个侧面上, 且每个侧

面有 2 个铁原子, 则晶胞中铁原子的个数为 $2 \times 4 \times \frac{1}{2} = 4$, 硒原子位于 4 条侧棱上 (每条侧棱上有 2 个) 和体内 (在体心钾原子上下各有 1 个), 则晶胞中硒原子的个数为 $2 \times 4 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$, 则该超导材料的最简化学式为 KFe_2Se_2 。以右侧面上部的铁原子为例, 与之最近的硒原子有同侧面上部 2 个、体内上部 1 个, 还有相邻晶胞中体内上部 1 个, 所以铁原子的配位数为 4。②设晶体的密度为 $d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 由晶胞的质量公式可得

$$\frac{2 \times (39 + 56 \times 2 + 79 \times 2)}{N_A} \text{ g} = abc \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \times d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3},$$

$$\text{解得 } d = \frac{2 \times (39 + 56 \times 2 + 79 \times 2)}{N_A \times 0.4^2 \times 1.4 \times 10^{-21}}。$$

高考 精准练

精读试题·明析考向·精准训练

1. B **【解析】** 该晶胞的边长为 $a \times 10^{-10} \text{ cm}$, 故晶胞的体积为 $(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, A 项错误; 该晶胞中 K 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 9 = 12$, Sb 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 故 K 和 Sb 原子数之比为 $3:1$, B 项正确; 以面心处 Sb 为研究对象, 与 Sb 最邻近的 K 原子数为 8, C 项错误; K 和 Sb 的最短距离为晶胞体对角线长度的 $\frac{1}{4}$, 即 $\frac{\sqrt{3}}{4}a \text{ pm}$, D 项错误。

2. (1) 与 Zn^{2+} 相连的双键氧原子不在对称轴的同侧

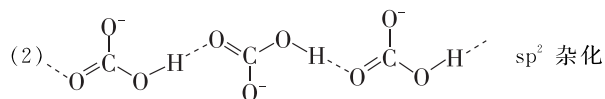
$$(2) \sqrt{3}a - 2d \quad (3) \frac{3M_1 + M_2}{10^{-21} N_A a^3}$$

【解析】 (1) 由 X 晶胞的组成单元的对角面可知, 晶胞中与同一配体相连的两个 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 的不同之处在于与 Zn^{2+} 相连的双键氧原子不在对称轴的同侧。

(2) 由 X 晶胞的组成单元结构可知, $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 中两个处于体对角线的氧离子距离、边长和面对角线构成直角三角形, 氧离子距离为单元结构的体对角线, 设 A、B 两个锌离子之间的最短距离为 $x \text{ nm}$, 由体对角线的长度可得: $x \text{ nm} + 2d \text{ nm} = \sqrt{a^2 + (\sqrt{2}a)^2} \text{ nm}$, 解得 $x = \sqrt{3}a - 2d$ 。

(3) 由 X 晶胞的组成单元结构可知, 单元结构中位于顶角的 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 位于棱上的 L^{2-} 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, 设晶体的密度为 $d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 由 X 晶体具有面心立方结构, 其晶胞由 8 个结构相似的组成单元构成可得: $\frac{8 \times (3M_1 + M_2)}{N_A} = (2a \times 10^{-7} \text{ cm})^3 d \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 解得 $d = \frac{3M_1 + M_2}{10^{-21} N_A a^3}。$

3. (1) 平面正三角形 碳酸镁分解产物是 MgO 和 CO_2 , 碳酸钙分解产物是 CaO 和 CO_2 , MgO 的离子键强于 CaO , 更加稳定

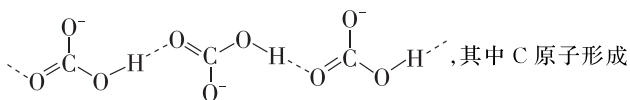


$$(3) \sqrt{\frac{588}{N_A}} \\ \sqrt{\frac{3\sqrt{3}}{2} b \rho \times 10^{-30}}$$

【解析】 (1) 阴离子 CO_3^{2-} 的价层电子对数为 $3 + \frac{4+2-2 \times 3}{2} =$

3, 形成 3 个 σ 键, 没有孤电子对, 空间结构为平面正三角形; 碳酸镁分解产物是 MgO 和 CO_2 , 碳酸钙分解产物是 CaO 和 CO_2 , MgO 的离子键强于 CaO , 更加稳定, 则碳酸镁更容易分解。

(2) 阴离子 HCO_3^- 的多聚链状结构, 连接结构单元的主要作用力是氢键, 故图中前后各链接一个结构单元后为



3 个 σ 键, 没有孤电子对, 则碳原子杂化方式为 sp^2 杂化。

(3) 从图中可知, 该晶体结构含有 C 原子个数为 3, 含有 W 原

子个数为 $2 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{6} = 3$, 则晶胞的质量为

$$\frac{12 \times 3 + 184 \times 3}{N_A} \text{ g} = \frac{588}{N_A} \text{ g}, \text{ 设其底面六边形的边长为 } x \text{ pm},$$

$$\text{则其体积为 } 6 \times \frac{1}{2} \times x \text{ pm} \times \frac{\sqrt{3}}{2} x \text{ pm} \times b \text{ pm} = \frac{3\sqrt{3}}{2} b x^2 \text{ pm}^3,$$

$$\text{晶体的密度为 } \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{ 即 } \frac{\frac{588}{N_A} \text{ g}}{\frac{3\sqrt{3}}{2} b x^2 \times 10^{-30} \text{ cm}^3} = \rho \text{ g} \cdot$$

$$\text{cm}^{-3}, \text{ 则 } x = \sqrt{\frac{\frac{588}{N_A}}{\frac{3\sqrt{3}}{2} b \rho \times 10^{-30}}}.$$

专题五 元素及其化合物

微专题 11 无机物的性质及用途

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

- 1. A 【解析】** 由于生铁易发生电化学腐蚀, 而纯铁只能发生化学腐蚀, 故生铁比纯铁易生锈, A 项错误; 臭氧具有强氧化性, 能使蛋白质发生变性, 可用于自来水消毒, B 项正确; 酚醛树脂具有空间立体网状结构, 具有热固性, 绝缘性, 故可用作绝缘、隔热材料, C 项正确; 高纯硅是良好的半导体材料, 可用于芯片制作, D 项正确。
- 2. B 【解析】** Na_2CS_3 中硫元素为 -2 价, 还原性比较强, 能被氧化, 故 A 错误; 类比 Na_2CO_3 溶液, O 与 S 同主族, 可知 Na_2CS_3 溶液显碱性, 故 B 正确; 由反应方程式可知, 固体与液体反应制备了硫化氢气体, 则该制备反应是熵增过程, 故 C 错误; S 的原子半径比 O 大, 故 $\text{C}=\text{S}$ 键长比 $\text{C}=\text{O}$ 键长长, 键能小, 则 CS_2 的热稳定性比 CO_2 的低, 故 D 错误。
- 3. A 【解析】** 铝用于制作门窗框架, 利用了铝的硬度大、密度小、抗腐蚀等性质, 而不是利用它的还原性, A 不正确; 氧化钙易吸水, 并与水反应生成氢氧化钙, 可吸收气体中或密闭环境中的水分, 所以可用作干燥剂, B 正确; 维生素 C 具有还原性, 能与氧气反应, 且对人体无害, 可用作食品抗氧化剂, C 正确; 过氧化钠能与人体呼出的二氧化碳反应生成氧气, 可作潜水艇中的供氧剂, D 正确。
- 4. C 【解析】** I 中发生反应 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 二氧化硫进入 II 中使品红溶液褪色, 二氧化硫进入 III 中与硫化钠反应生成 S 沉淀, IV 中证明 SO_2 是酸性氧化物, 可以被 NaOH 溶液吸收, 防止污染空气。I 中试管内发生反应 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 氢元素化合价不变, H^+ 不体现氧化性, 故 A 错误; II 中品红溶液褪色, 体现 SO_2 的漂白性, 故 B 错误; I 中试管内发生反应 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, III 试管内 SO_2 与 Na_2S 溶液反应也能生成 S 单质, I 和 III 的试管中都出现了浑浊现象, 故 C 正确; 撤掉水浴, 重做实验, 反应速率减慢, IV 中红色褪去的速率减慢, 故 D 错误。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

例 A 【解析】 晶体硅是良好的半导体材料, 可用于制造晶体管、集成电路等, 而 SiO_2 常用于制造光导纤维, A 错误; 钠的焰色试验为黄色, 可用作透雾能力强的高压钠灯, B 正确; 耐高温材料应具有高熔点的性质, Al_2O_3 熔点高, C 正确; 石灰石的主要成分为 CaCO_3 , 石灰石-石膏法脱硫过程中发生反应: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$, $\text{SO}_2 + \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$, $2\text{CaSO}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CaSO}_4$, 得到石膏, D 正确。

迁移应用 B 【解析】 浓 H_2SO_4 具有吸水性, 可用于干燥氯气, ①错误; 二氧化氯具有强氧化性, 可使细菌体内蛋白质变性, 故可用于饮用水消毒, ②正确; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的碱性较弱, 能与盐酸反应, 可用作胃酸中和剂, ③正确; 高温下, SiO_2 可与烧碱、纯碱等反应, 故石英坩埚不能用来加热熔化烧碱、纯碱等固体, ④错误; 锌的金属活泼性比铁强, 锌、铁构成的原电池中锌作负极, 可在海轮外壳上装若干锌块以减缓其腐蚀, 属于牺牲阳极法, ⑤正确。

高考 精准练

精选试题 明晰考向 精准训练

- 1. C 【解析】** SO_2 能与某些色素 (如品红) 形成无色物质, 可用作漂白剂, A 项正确; 金属钠与钾形成合金, 可用作传热介质, B 项正确; NaClO 是强碱弱酸盐, 因 ClO^- 水解使溶液呈碱性: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$, 而 NaClO 用作消毒剂是因为其氧化性, C 项错误; Fe_2O_3 为红色, 可用作红色颜料, D 项正确。
- 2. C 【解析】** 石墨层与层之间的作用力很小, 容易在层间发生相对滑动, 是一种很好的固体润滑剂, A 正确; 氧化钙可以和水发生反应生成氢氧化钙, 可以用作食品干燥剂, B 正确; 聚乙炔的结构中有单键和双键交替的共轭结构, 具有电子容易流动的性质, 是导电聚合物, C 错误; 乙二醇容易与水分子形成氢键, 可以与水以任意比例互溶, 混合后由于改变了冷却水的蒸汽压, 冰点显著降低, 故乙二醇溶液可以用作汽车防冻液, D 正确。
- 3. D 【解析】** 工业上常在水泥中添加石膏达到调节水泥硬化

速率的目的,A正确;掺杂了 I_2 的聚乙炔存在离子,具有导电性,B正确;硫酸铜遇水变蓝,可以用作无水酒精的检水剂,C正确;氧化钙和水反应生成氢氧化钙,可用作食品干燥剂,D错误。

4. A 【解析】氢氟酸能与二氧化硅反应生成四氟化硅和水,反应中氢氟酸未表现酸性,则用氢氟酸溶蚀玻璃生产磨砂玻璃与氢氟酸的酸性无关,A错误;氯化铁溶液与铜反应生成氯化亚铁和氯化铜,该反应常用于刻蚀覆铜板,B正确;臭氧具有强氧化性,能起到杀菌消毒的作用,臭氧常用于对自来水进行消毒,C正确;乙烯是常见的催熟剂,果农在未成熟水果的包装袋中充入乙烯催熟水果,D正确。

微专题 12 无机物间的转化关系

高考 怎么考

基础性·综合性·应用性·创新性

1. D 【解析】工业合成氨是利用氮气和氢气在高温、高压、催化剂的条件下反应生成氨,反应方程式为 $N_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2NH_3$,A正确;工业制氯化氢是利用氢气和氯气反应生成氯化氢,反应方程式为 $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2HCl$,B正确;工业制粗硅是将 SiO_2 与C在高温下反应生成粗硅,反应方程式为 $SiO_2 + 2C \xrightarrow{\text{高温}} Si + 2CO \uparrow$,C正确;工业冶炼金属镁是通过电解熔融氯化镁,反应方程式为 $MgCl_2(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} Mg + Cl_2 \uparrow$,D错误。
2. B 【解析】由图可知a、b、c对应物质分别为钠、氧化钠(过氧化钠)、氢氧化钠或a、b、e、d对应物质分别为铜、氧化亚铜、氧化铜、氢氧化铜。由分析可知氢氧化钠和硫酸铜反应生成氢氧化铜,氢氧化铜受热分解生成氧化铜,所以存在 $c \rightarrow d \rightarrow e$ 的转化,A合理;钠和氧化钠(过氧化钠)都能与 H_2O 反应生成氢氧化钠,B不合理;新制氢氧化铜可用于检验葡萄糖中的醛基,C合理;若b能与 H_2O 反应生成 O_2 ,则b为过氧化钠,其结构中含共价键和离子键,D合理。
3. B 【解析】 SiO_2 和C在高温下发生反应生成Si和CO,因此制备粗硅的反应方程式为 $SiO_2 + 2C \xrightarrow{1800 \sim 2000\text{ }^\circ\text{C}} Si + 2CO \uparrow$,A正确;在晶体硅中,每个Si与其周围的4个Si形成共价键三维骨架结构,因此,平均每个Si形成2个共价键,1 mol Si含Si—Si键的数目约为 $2 \times 6.02 \times 10^{23}$,B错误; $SiHCl_3$ 和水蒸气反应,HCl极易溶于水,硅和氧气反应生成的 SiO_2 成为杂质且不易除去, H_2 在高温下遇到氧气能发生反应生成水,且其易燃易爆,因此原料气HCl和 H_2 应充分去除水和氧气,C正确; $Si + 3HCl \xrightarrow{300\text{ }^\circ\text{C}} SiHCl_3 + H_2$,该反应是气体分子数减少的反应,因此,生成 $SiHCl_3$ 的反应为熵减过程,D正确。
4. C 【解析】烟气(含HF)通入吸收塔中,加入过量的碳酸钠,发生反应 $Na_2CO_3 + HF = NaF + NaHCO_3$,向合成槽中加入 $NaAlO_2$,发生反应 $6NaF + NaAlO_2 + 4NaHCO_3 = Na_3AlF_6 \downarrow + 4Na_2CO_3 + 2H_2O$,过滤得到 Na_3AlF_6 和含有 Na_2CO_3 的滤液。陶瓷的成分中含有 SiO_2 ,烟气中含有的HF

溶于水为氢氟酸,会与陶瓷中的 SiO_2 反应: $4HF + SiO_2 = SiF_4 \uparrow + 2H_2O$,因此不宜用陶瓷作吸收塔内衬材料,A正确;采用溶液喷淋法可增大反应物的接触面积,提高吸收塔内烟气吸收效率,B正确;由上述分析可知,合成槽内发生反应 $6NaF + NaAlO_2 + 4NaHCO_3 = Na_3AlF_6 \downarrow + 4Na_2CO_3 + 2H_2O$,产物是 Na_3AlF_6 和 Na_2CO_3 ,C错误;由上述分析可知,滤液的主要成分为 Na_2CO_3 ,可进入吸收塔循环利用,D正确。

5. C 【解析】由题干信息可知,盐a与足量的稀盐酸反应产生刺激性气味气体d,d能使 $KMnO_4$ 溶液褪色,故d为 SO_2 ,则盐a可能为 Na_2SO_3 、 $NaHSO_3$ 或 $Na_2S_2O_3$ 等,盐a与足量 Cl_2 反应后生成 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 与 $BaCl_2$ 溶液反应得到沉淀c,故c为 $BaSO_4$ 。由分析可知,盐a可能为 Na_2SO_3 或 $NaHSO_3$,故a可能为正盐,也可能为酸式盐,A项正确;由分析可知,c为 $BaSO_4$,故c为不溶于盐酸的白色沉淀,B项正确;由分析可知,d为 SO_2 ,由 SO_2 易溶于水并根据“相似相溶”原理可知,d是含有极性键的极性分子,C项错误;由分析可知,盐a可能是 $Na_2S_2O_3$,此时反应②为 $Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + S \downarrow + SO_2 \uparrow + H_2O$,即反应②中可能生成淡黄色沉淀,D项正确。

高考 考什么

必备知识·关键能力·学科素养

命题角度一

- 例1 C 【解析】Fe与Fe(Ⅲ)的盐类物质可发生反应生成Fe(Ⅱ)的盐类物质,如 $Fe + 2FeCl_3 = 3FeCl_2$,A项正确。Fe(Ⅱ)化合价既可升高,也可降低,因此既可被氧化,也可被还原,B项正确。e加入浓碱液中只能得到d的沉淀,C项错误。b $\rightarrow$ c $\rightarrow$ d $\rightarrow$ e $\rightarrow$ b的转化如 $FeCl_2 \xrightarrow{NaOH} Fe(OH)_2 \xrightarrow{O_2, H_2O} Fe(OH)_3 \xrightarrow{\text{稀盐酸}} FeCl_3 \xrightarrow{Fe} FeCl_2$,D项正确。

迁移应用 B 【解析】根据硫元素的“价—类”二维图可知,a为 H_2S ,b为S,c为 SO_2 ,d为 SO_3 ,e为 H_2SO_4 ,f为亚硫酸盐或亚硫酸氢盐,g为硫化盐或硫化氢盐。硝酸可以氧化硫化亚铁中的硫元素,不会生成硫化氢,A错误;a、b、c、g中S元素都不是最高价,故可以被氧化,具有还原性,B正确; SO_2 会被溴水氧化而使溴水褪色,证明二氧化硫具有还原性,C错误;硫单质在氧气中燃烧只能生成二氧化硫,不能一步转化为三氧化硫,D错误。

命题角度二

- 例2 B 【解析】由题意可知,“焙烧”过程中 FeO 、 Cr_2O_3 均被 O_2 氧化,同时Cr转化为对应钠盐,“水浸”时 Fe_2O_3 不溶,过滤除去滤渣,滤液①中存在 Na_2CrO_4 ,与淀粉的水解产物葡萄糖发生氧化还原反应得到氢氧化铬沉淀。“焙烧”过程中 Cr_2O_3 发生反应产生 CO_2 : $2Cr_2O_3 + 3O_2 + 4Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{高温}} 4Na_2CrO_4 + 4CO_2$,A正确;“焙烧”过程中FeO被氧化,滤渣的主要成分为 Fe_2O_3 ,B错误;滤液①中Cr元素的化合价是+6价,溶液显碱性,所以Cr元素主要存在形式为 CrO_4^{2-} ,C正确;“转化”过程中Cr元素由+6价降低为+3价, CrO_4^{2-} 发生还原反应,淀粉水解液中的葡萄糖起还原作用,D正确。

迁移应用 D 【解析】由流程可知,加入稀硫酸溶解,生成气体

为氢气,溶液中含 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} ,加入 Na_2S 分离出滤渣 1(含 CoS 和 NiS), Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 不会沉淀,再加入草酸除铁生成 FeC_2O_4 ,过滤分离出硫酸铬。四种金属均与稀硫酸反应生成 H_2 ,A 正确;共有四种金属,由流程可知,沉铁后分离出硫酸铬,则“除杂”的目的是除去 Ni 、 Co 元素,B 正确;由上述分析可知,流程中未产生六价铬化合物,C 正确;“滤渣 2”的主要成分是 FeC_2O_4 ,D 错误。

命题角度三

例 3 D 【解析】 闭合 K_1 ,形成电解池,电解饱和食盐水,左侧为阳极,阳极氯离子失去电子生成氯气,电极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$,右侧为阴极,阴极电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,总反应为 $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$,据此解答。根据分析,U 形管两侧均有气泡冒出,分别是 Cl_2 和 H_2 ,A 错误;左侧生成氯气,氯气遇到水生成 HClO , HClO 具有漂白性,能使 a 处布条褪色, Cl_2 无漂白性,B 错误;b 处出现蓝色,发生 $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = \text{I}_2 + 2\text{KCl}$,说明还原性: $\text{I}^- > \text{Cl}^-$,C 错误;断开 K_1 ,立刻闭合 K_2 ,此时构成氢氯燃料电池,形成电流,电流表发生偏转,D 正确。

迁移应用 C 【解析】 由图可知,装置甲中稀硫酸和粗锌反应制备氢气,制得的氢气中混有硫化氢气体,装置乙中盛有的硫酸铜溶液用于除去硫化氢气体,装置丙中盛有的浓硫酸用于干燥氢气,装置丁中硫酸锂与氢气共热反应制得硫化锂,装置戊中盛有的浓硫酸用于吸收空气中的水蒸气,防止水蒸气进入丁中导致硫化锂水解。粗锌中含有的 FeS 与稀硫酸反应生成硫化氢气体,硫化氢气体与硫酸铜溶液反应生成硫化铜黑色沉淀,A 正确;根据装置图可知,装置甲中产生的氢气经过除杂、干燥后进入装置丁与 Li_2SO_4 在加热条件下反应生成 Li_2S 和水,B 正确;装置戊的作用有两个:一是防止空气中的水蒸气进入装置丁而使 Li_2S 水解,二是防止空气中的氧气进入装置丁而使 Li_2S 氧化,C 错误;从装置戊中排出的尾气是氢气,虽然氢气无毒,但易燃,应进行处理,D 正确。

高考 精准练

1. A 【解析】 自然固氮是将空气中 N_2 转化为含氮化合物,如雷电作用下 N_2 与 O_2 生成 NO ,并非转化为 NH_3 ,A 错误。侯氏制碱法以 H_2O 、 NH_3 、 CO_2 、 NaCl 为原料制备 NaHCO_3 和

NH_4Cl ,发生反应: $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NaCl} = \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$,B 正确。工业上通过 NH_3 催化氧化等反应过程生产 HNO_3 ,发生转化: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$,C 正确。自然界的“氮循环”涉及氮气及含氮化合物,有多种存在形态,D 正确。

2. D 【解析】 结合图示可知,a 为 CH_4 、b 为 C 、c 为 CO 、d 为 CO_2 、e 为 H_2CO_3 、f 为 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 。a 为 CH_4 ,碳元素化合价可升高,氢元素化合价可降低,物质 a 既可被氧化,也可被还原,A 正确;可存在 $a \rightarrow b \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$ 的转化关系:甲烷高温分解生成碳,碳燃烧生成二氧化碳,二氧化碳溶于水生成碳酸,与适量的 NaOH 反应生成盐,B 正确; CO 能被灼热的氧化铜氧化生成二氧化碳,可通过灼热的氧化铜除去 d 中混有的少量 c,C 正确;f 可能为正盐或酸式盐,向足量 f 溶液中加入少量稀盐酸,正盐转化成酸式盐,可能没有 CO_2 产生,酸式盐和盐酸反应一定有 CO_2 产生,D 错误。

3. B 【解析】 铜和浓硫酸反应过程中,生成 CuSO_4 体现出浓硫酸的酸性,生成 SO_2 体现出浓硫酸的强氧化性,故 A 错误;a 处的紫色石蕊溶液变红,其原因是 SO_2 溶于水生成了酸,可说明 SO_2 是酸性氧化物,故 B 正确;b 处品红溶液褪色,其原因是 SO_2 具有漂白性,而 c 处酸性高锰酸钾溶液褪色,其原因是 SO_2 和 KMnO_4 发生氧化还原反应, SO_2 体现还原性,故 C 错误;实验过程中试管底部出现白色固体,根据元素守恒可知,其成分为无水 CuSO_4 ,而非蓝色的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,其原因是浓硫酸体现出吸水性,将反应生成的 H_2O 吸收,故 D 错误。

4. A 【解析】 还原工序发生的反应为 $\text{Br}_2 + \text{BaS} = \text{BaBr}_2 + \text{S}$,逸出的 Br_2 用 NaOH 溶液吸收后不能直接返回还原工序,否则会引入 Na^+ ,在后续工序中 Na^+ 不易被除去,导致产品不纯,A 错误;加入 H_2SO_4 后,会生成 BaSO_4 沉淀,还原工序中还有 S 单质生成,则滤渣为 S 和 BaSO_4 ,单质 S 易溶于有机溶剂煤油,而 BaSO_4 不溶于煤油,可用煤油进行组分分离,B 正确;经过除杂工序后,滤液中主要溶质为 HBr 、 Li_2CO_3 与 HBr 反应生成 LiBr 、 CO_2 和 H_2O ,C 正确;由得失电子守恒得 $n(\text{Br}_2) : n(\text{BaS}) = 1 : 1$,由 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 的反应关系可得 $n(\text{BaS}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1$,D 正确。

综合提能 (一) 无机工艺流程

高考 怎么考

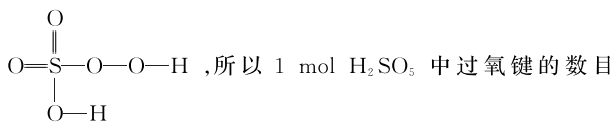
- (1)适当增大硫酸浓度或适当升高温度或将镍钴矿粉碎
- (2) N_A
- (3) $\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- = \text{MnO}_2 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- (4)9.0% SO_2 有还原性,过多时将会降低 H_2SO_5 的浓度,降低 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化速率
- (5) $4\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 4\text{CoO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$
- (6)11.1

【解析】 在“氧化”中,混合气在金属离子的催化作用下产生具

有强氧化性的过一硫酸(H_2SO_5),用石灰乳调节 $\text{pH} = 4$, Mn^{2+} 被 H_2SO_5 氧化为 MnO_2 ,发生反应 $\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- = \text{MnO}_2 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 水解同时生成氢氧化铁,“沉钴镍”过程中, Co^{2+} 变为 $\text{Co}(\text{OH})_2$,在空气中可被氧化成 $\text{CoO}(\text{OH})$,“沉镁”过程加入 NaOH 得到含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉渣。

(1)用硫酸浸取镍钴矿时,为提高浸取速率,可适当增大硫酸浓度、升高温度或将镍钴矿粉碎以增大与硫酸的接触面积。

(2)过一硫酸(H_2SO_5)的结构简式为



为 N_{A} 。

(3) H_2SO_5 的电离第一步完全,第二步微弱,则在离子方程式中以 HSO_5^- 表示,用石灰乳调节 $\text{pH}=4$, Mn^{2+} 被 H_2SO_5 氧化为 MnO_2 ,该反应的离子方程式为 $\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$; $\text{pH}=4$, $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $c(\text{OH}^-) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,由 K_{sp} 数值可知,开始沉淀时 $c(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-7.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Co}^{2+}) = 10^{5.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ni}^{2+}) = 10^{5.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Mg}^{2+}) = 10^{9.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,可推断只生成氢氧化铁沉淀,故滤渣还有氢氧化铁。

(4)根据图示可知 SO_2 体积分数为 0.9% 时, $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化速率最大;由于 SO_2 有还原性,继续增大 SO_2 体积分数时,过多 SO_2 将会降低 H_2SO_5 的浓度,从而降低 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化速率。

(5)“沉钴镍”中得到的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在空气中可被氧化成 $\text{CoO}(\text{OH})$,该反应的化学方程式为 $4\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{CoO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(6) $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 10^{-10.8}$,当镁离子完全沉淀时, $c(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-2.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据 $K_{\text{w}} = 10^{-14}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-11.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以溶液的 $\text{pH} = 11.1$ 。

2. (1) 分子晶体

(2) 保证 Ga 熔化为液体,便于纯 Ga 流出 $\text{GaO}_2^- + 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ga} + 4\text{OH}^-$ 或 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga} + 4\text{OH}^-$

(3) $8\text{CH}_3\text{I} + 2\text{Et}_2\text{O} + \text{Ga}_2\text{Mg}_5 \rightleftharpoons 2\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O}) + 3\text{MgI}_2 + 2\text{CH}_3\text{MgI}$

(4) CH_4 (5) D

(6) NR_3 的沸点较高,易与 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 分离; Et_2O 的沸点低于 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$,二者会一起蒸出,难以得到超纯 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 。

(7) $>$ $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 中 Ga 为 sp^2 杂化,为平面结构,而 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ 中 Ga 为 sp^3 杂化,为四面体结构

【解析】以粗镓为原料,制备超纯 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$,粗 Ga 经过电解精炼得到高纯 Ga, Ga 和 Mg 反应生产 Ga_2Mg_5 , Ga_2Mg_5 和 CH_3I 、 Et_2O 反应生成 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ 、 MgI_2 和 CH_3MgI ,然后经过蒸发溶剂、蒸馏,除去残渣 MgI_2 、 CH_3MgI ,加入 NR_3 进行配体交换、进一步蒸出得到超纯 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, Et_2O 可重复利用,据此解答。

(1) 晶体 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 的沸点较低,晶体类型是分子晶体。

(2) Ga 的熔点为 29.8°C ,电解池温度控制在 $40\sim 45^\circ\text{C}$,可以保证 Ga 熔化为液体,便于纯 Ga 流出;在碱性条件下粗 Ga 在阳极失去电子生成 GaO_2^- (或 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$), GaO_2^- (或 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$) 在阴极得到电子生成 Ga。

(3)“合成 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ ”工序中的产物还包括 MgI_2 和 CH_3MgI ,该反应的化学方程式为 $8\text{CH}_3\text{I} + 2\text{Et}_2\text{O} + \text{Ga}_2\text{Mg}_5 \rightleftharpoons 2\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O}) + 3\text{MgI}_2 + 2\text{CH}_3\text{MgI}$ 。

(4)“残渣”含 CH_3MgI ,经纯水处理,能产生可燃性气体 CH_4 。

(5)根据分析,流程中 Et_2O 得到了循环利用, A 正确; Ga_2Mg_5 合成 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ 时有格氏试剂 CH_3MgI 生成,所以不能有水,而“工序 X”得到的 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 易被氧化,不能有氧气,则流程中“合成 Ga_2Mg_5 ”至“工序 X”需在无水无氧的条件下进行, B 正确;“配体交换”得到 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{NR}_3)$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 的沸点远低于 NR_3 ,“工序 X”是解配 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{NR}_3)$ 后蒸出 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, C 正确;二者甲基的化学环境不同,在核磁共振氢谱中均只有 1 组峰但化学位移不同,用核磁共振氢谱能区分 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 和 CH_3I , D 错误。

(6)直接分解 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ 时,由于 Et_2O 的沸点较低,会与 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 一起蒸出,不能制备超纯 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$,而本流程采用“配体交换”工艺制备超纯 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$,根据题给相关物质沸点可知, NR_3 的沸点远高于 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$,易与 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 分离。

(7)分子中的 C—Ga—C 键角: $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 > \text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$,其原因是 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 中 Ga 为 sp^2 杂化,为平面结构,而 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ 中 Ga 为 sp^3 杂化,为四面体结构, sp^3 杂化轨道的夹角小于 sp^2 杂化轨道。

高考 考什么

必备知识·关键能力·学科素养

提能点 1 基于流程分析的物质确定与转化原理

1. (1) $\text{ZnCO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} \text{ZnO} + \text{CO}_2 \uparrow$

(2)适当升高温度 将焙烧后的产物碾碎以增大接触面积、增大硫酸的浓度、搅拌等

(3) B $\text{Fe}(\text{OH})_3$ CaSO_4 SiO_2

(4) $3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{MnO}_2 \downarrow + 5\text{H}^+$

(5)置换 Cu^{2+} 为 Cu 从而除去 (6) CaSO_4 MgSO_4

【解析】由题干信息,菱锌矿的主要成分为 ZnCO_3 ,杂质为 SiO_2 以及 Ca、Mg、Fe、Cu 等的化合物,结合流程图分析,菱锌矿焙烧,主要发生反应 $\text{ZnCO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} \text{ZnO} + \text{CO}_2 \uparrow$,再加入 H_2SO_4 酸浸,得到的浊液中除 SiO_2 等难溶物外,还含有 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等金属阳离子,加入物质 X 调节 $\text{pH}=5$,结合表格数据,过滤得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 CaSO_4 、 SiO_2 的滤渣①,滤液①中主要含有 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} ,再向滤液①中加入 KMnO_4 溶液氧化 Fe^{2+} ,过滤得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 的滤渣②,滤液②中加入锌粉,发生反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$,过滤后得到的滤渣③主要为 Cu,再向滤液③中加入 HF 脱钙镁,过滤得到的滤渣④为 CaF_2 、 MgF_2 ,滤液④为 ZnSO_4 溶液,经一系列处理得到 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

(1)由分析,焙烧时,生成 ZnO 的反应为 $\text{ZnCO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} \text{ZnO} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。

(2)可采用适当升高温度、将焙烧后的产物碾碎以增大接触面积、增大硫酸的浓度、搅拌等方式提高锌的浸取率。

(3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 易分解产生 NH_3 污染空气,且经济成本较

高,A 不适宜; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 引入的 Ca^{2+} 可在后续脱钙步骤中除去,且成本较低,B 适宜; NaOH 会引入杂质 Na^+ ,在后续步骤难以除去,且成本较高,C 不适宜。当沉淀完全时(离子浓度小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),结合表格 K_{sp} 计算各离子完全沉淀时, $\text{pH} < 5$ 的只有 Fe^{3+} ,故滤渣①中有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,又 CaSO_4 是微溶物, SiO_2 不溶于硫酸,故滤渣①的主要成分是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 CaSO_4 、 SiO_2 。

(4)向 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 滤液①中分批加入 KMnO_4 溶液,可氧化 Fe^{2+} ,得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 的滤渣②,反应的离子方程式为 $3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{MnO}_2 \downarrow + 5\text{H}^+$ 。

(5)滤液②中加入锌粉,发生反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$,故加入锌粉的目的为置换 Cu^{2+} 为 Cu 从而除去。

(6)由分析可知,滤渣④为 CaF_2 、 MgF_2 ,与浓硫酸反应可得到 HF ,同时得到的副产物为 CaSO_4 、 MgSO_4 。

2. (1) Fe_2O_3 、 SiO_2 SiO_2

(2)增大反应物的接触面积,加快反应速率

(3) $7\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 15\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$

(4)蒸发浓缩、冷却结晶、过滤

(5) $+2$ 价 $6\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \xrightarrow{\Delta} 6\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4^+$

(6) O_2 (或 H_2O_2) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (或 NH_3)

【解析】(1) FeS_2 (杂质为石英等)在空气中焙烧生成 Fe_2O_3 和 SO_2 ,则红渣的主要成分为 Fe_2O_3 、 SiO_2 ; SiO_2 不溶于硫酸,故滤渣①的主要成分为 SiO_2 。(2)将黄铁矿研细的目的是增大反应物的接触面积,加快反应速率。(3)还原工序中用 FeS_2 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,而 FeS_2 中硫元素被氧化为 SO_4^{2-} ,根据得失电子守恒、原子守恒得化学方程式为 $7\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 15\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$ 。(4)经过工序①后得到 FeSO_4 晶体,故还原后的溶液要经过蒸发浓缩、冷却结晶、过滤后得到 FeSO_4 晶体。(5)根据化合物中各元素化合价的代数和为 0 可知, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中 Fe 的化合价为 +2 价。氧化工序中 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 被氧化为 $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6$, ClO_3^- 被还原为 Cl^- ,反应在酸性条件下进行,还生成 H_2O ,因此反应的离子方程式为 $6\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \xrightarrow{\Delta} 6\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4^+$ 。(6)还原工序得到滤液的主要成分为 FeSO_4 和 H_2SO_4 ,欲制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,必须将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 并引入 NH_4^+ ,且不引入其他杂质,故所加试剂可以为 O_2 (或 H_2O_2) 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (或 NH_3)。

提能点 2 工艺流程中的条件控制与产品分离提纯

1. (1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

(2)将 Ca^{2+} 转化成 CaCO_3 沉淀除去,同时不引入新杂质

(3)蒸发浓缩 趁热过滤

(4)不稳定 $\text{Li}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{LiHCO}_3$, $2\text{LiHCO}_3 =$

$\text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

(5)能达到相同效果,因为改为通入 CO_2 ,则 LiOH 转化为 Li_2CO_3 ,过量时转化为 LiHCO_3 ,结合(4)的探究结果, LiHCO_3 也会很快分解产生 Li_2CO_3

【解析】浓缩卤水(含有 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 和少量 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})中加入石灰乳 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] 后得到含有 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 、 OH^- 和 Ca^{2+} 的滤液 1,沉淀 1 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,向滤液 1 中加入适量 Li_2CO_3 后,得到的滤液 2 中含有的离子为 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 和 OH^- ,沉淀 2 为 CaCO_3 ,向滤液 2 中加入 Na_2CO_3 ,得到含 Li_2CO_3 的浊液,再通过蒸发浓缩、趁热过滤、洗涤、干燥后得到产品 Li_2CO_3 。

(1)浓缩卤水中含有 Mg^{2+} ,当加入石灰乳后,转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,所以沉淀 1 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。(2)滤液 1 中含有 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 、 OH^- 和 Ca^{2+} ,结合已知条件: LiOH 的溶解度和化合物的溶度积常数,可推测加入 Li_2CO_3 的目的是将 Ca^{2+} 转化成 CaCO_3 沉淀除去,同时不引入新杂质。(3)由 Li_2CO_3 的溶解度曲线可知,温度升高, Li_2CO_3 的溶解度降低,即在温度高时,溶解度小,有利于析出,所以为提高 Li_2CO_3 的析出量和纯度,需要在较高温度下析出并过滤得到沉淀,即“操作 A”依次为蒸发浓缩、趁热过滤、洗涤。(4)饱和 LiCl 溶液和饱和 NaHCO_3 溶液等体积混合后,产生了 LiHCO_3 和 NaCl ,随后 LiHCO_3 分解产生了 CO_2 和 Li_2CO_3 ,故该实验条件下 LiHCO_3 不稳定,有关反应的离子方程式为 $\text{Li}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{LiHCO}_3$, $2\text{LiHCO}_3 = \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。(5)“滤液 2”中含有 LiOH ,加入 Na_2CO_3 ,目的是将 LiOH 转化为 Li_2CO_3 。若改为通入 CO_2 ,则 LiOH 转化为 Li_2CO_3 ,过量时转化为 LiHCO_3 ,结合(4)的探究结果, LiHCO_3 也会很快分解产生 Li_2CO_3 ,所以这一改动能达到相同的效果。

2. (1)ab

(2) $2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$

(3)抑制金属离子水解

(4) SiO_2

(5) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

(6)将 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+}

(7)24.02%

【解析】(1)联合焙烧时,进一步粉碎矿石,可以增大矿石与空气的接触面积,能够提高焙烧效率,a 符合题意;鼓入适当过量的空气有利于矿石充分反应,b 符合题意;降低焙烧温度,反应速率减慢,不利于提高焙烧效率,c 不符合题意。

(2) Bi_2S_3 在空气中单独焙烧生成 Bi_2O_3 ,根据原子守恒可知还应生成 SO_2 ,结合得失电子守恒,反应的化学方程式为

$2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ 。

(3)加入浓盐酸后,溶液中含有的离子主要为 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 H^+ 、 Cl^- ,而酸浸后取滤液进行转化,故要防止金属离子水解生成沉淀,进入滤渣,造成制得的 BiOCl 产率偏低。

(6)由已知信息③知,调 pH=2.6 时,Fe³⁺ 会水解生成 Fe(OH)₃ 沉淀,但 Fe²⁺ 还没开始沉淀,故要将 Fe³⁺ 转化为 Fe²⁺,在调 pH 后获得含 FeCl₂ 的滤液,为了不引入新的杂质,加入 Bi 作还原剂。

(7)辉铋矿中 Bi 元素的质量分数为 $\frac{32 \text{ kg} \times 78.5\% - 1.1 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \times 100\% = 24.02\%$ 。

模型构建与素养提升——无机工艺流程

【思维模型构建】

(1)四 VIII

(2)SiCl₄ + 3H₂O = H₂SiO₃↓ + 4HCl

(3)焰色试验

(4) $5.9 \times 10^{-7} \quad 6\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{850^\circ\text{C}} 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

(5)abd

【解析】由流程和题中信息可知,LiCoO₂ 粗品与 SiCl₄ 在 500 °C 焙烧时生成氧气和烧渣,烧渣是 LiCl、CoCl₂ 和 SiO₂ 的混合物;烧渣经水浸、过滤后得滤液 1 和滤饼 1,滤饼 1 的主要成分是 SiO₂;滤液 1 用氢氧化钠溶液沉钴,过滤后得滤饼 2[主要成分为 Co(OH)₂]和滤液 2(主要溶质为 LiCl);滤饼 2 置于空气中在 850 °C 煅烧得到 Co₃O₄;滤液 2 经碳酸钠溶液沉锂,得到滤液 3 和滤饼 3,滤饼 3 为 Li₂CO₃。(1)Co 是 27 号元素,其原子核外有 4 个电子层,其价层电子排布为 3d⁷4s²,元素周期表第 8、9、10 三个纵列合称第Ⅷ族,因此,其位于元素周期表第四周期第Ⅷ族。(2)“500 °C 焙烧”后剩余的 SiCl₄ 应先除去,否则水浸时四氯化硅与水反应生成氯化氢和硅酸,产生大量的烟(硅酸固体)雾(盐酸小液滴),该反应的化学方程式为 SiCl₄ + 3H₂O = H₂SiO₃↓ + 4HCl。(3)洗净的“滤饼 3”的主要成分为 Li₂CO₃,常用焰色试验鉴别 Li₂CO₃ 和 Na₂CO₃,Li₂CO₃ 的焰色为紫红色,而 Na₂CO₃ 的焰色为黄色。(4)已知 K_{sp}[Co(OH)₂] = 5.9 × 10⁻¹⁵,若“沉钴过滤”的 pH 控制为 10.0,则溶液中 c(OH⁻) = 1.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹,Co²⁺ 浓度为 $\frac{K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{5.9 \times 10^{-15}}{(1.0 \times 10^{-4})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。“850 °C 煅烧”时,Co(OH)₂ 与 O₂ 反应生成 Co₃O₄ 和 H₂O,该反应的化学方程式为 $6\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{850^\circ\text{C}} 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。(5)Si—Cl 极性更大,则 Si—Cl 更易断裂,因此, SiCl₄ 比 CCl₄ 易水解,a 有关;Si 的原子半径更大,因此, SiCl₄ 中的共用电子对更加偏向于 Cl,从而导致 Si—Cl 极性更大,且 Si 原子更易受到水电离出的 OH⁻ 的进攻,因此 SiCl₄ 比 CCl₄ 易水解,b 有关;通常键能越大,化学键越稳定且不易断裂,因此, Si—Cl 键能更大不能说明 Si—Cl 更易断裂,故不能说明 SiCl₄ 比 CCl₄ 易水解,c 无关;Si 有更多的价层轨道,因此更易与水电离出的 OH⁻ 形成化学键,从而导致 SiCl₄ 比 CCl₄ 易水解,d 有关。

【核心素养提升】

1. (1)Na₂CrO₄ (2)Fe₂O₃

(3)铝

(4)磷不能除净(磷酸盐会转化为可溶性的酸式盐) 硅不能除净(生成氢氧化镁,镁离子被消耗) (5)C

(6) $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 10\text{H}^+ = 4\text{Cr}^{3+} + 6\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$

【解析】(1)因为煅烧过程中加入了 NaOH,为碱性环境,故含铬最高价含氧酸盐主要为 Na₂CrO₄。

(2)杂质中的铁的化合物不会与 NaOH 及 Na₂CO₃ 反应,煅烧时通入了空气,故煅烧后铁将以 Fe₂O₃ 的形式存在,则水浸渣中除了 SiO₂ 还主要有 Fe₂O₃。

(3)“沉淀”步骤调 pH 到弱碱性的目的是让 AlO₂⁻ 沉淀,故主要除去的杂质是铝。

(4)若 pH < 9,随着 pH 变小,PO₄³⁻ 将会转化为 HPO₄²⁻ 或 H₂PO₄⁻,由于 HPO₄²⁻ 和 H₂PO₄⁻ 的盐的溶解度比磷酸盐大得多,甚至为易溶物,因此会导致磷不能除净。若 pH > 9,随着 pH 变大,Mg²⁺ 将转化为 Mg(OH)₂ 沉淀,Mg²⁺ 浓度降低会使得 SiO₃²⁻ 不能沉淀完全,即硅除不净。

(5)由题意可知,V₂O₅ 既能与酸反应,又能与碱反应,故 V₂O₅ 体现两性,选 C。

(6)“还原”步骤是在加入稀硫酸将溶液 pH 调到 1.8 左右的基础上进行,铬元素主要以 Cr₂O₇²⁻ 的形式存在,故反应的离子方程式为 $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 10\text{H}^+ = 4\text{Cr}^{3+} + 6\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$ 。

- (1)“湿磨”可以增大反应物间的接触面积,从而提高铍元素“酸浸”时的浸出速率和浸出率,减少扬尘 (2)蒸发浓缩、降温结晶、过滤 (3)双氧水(或氧气)和氨气(或氨水) $1 \times 10^{-5.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (4) $\text{Be}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Be}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ 、 $\text{BeF}_4^{2-} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Be}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 4\text{F}^-$ 9%的氨水,沉淀温度为 100 °C (5)部分 Be(OH)₂ 固体溶于 NaOH 溶液,BeO 产率降低 (6) $\text{BeCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Be} + 4\text{Cl}^-$

【解析】含氟铍矿石(主要成分为 3BeO · Al₂O₃ · 6SiO₂,杂质为 Fe²⁺、F⁻等),加方解石(碳酸钙)熔炼,反应生成硅酸钙、偏铝酸钙、铍酸钙,熔炼后湿磨,加硫酸酸浸,过程中反应生成硫酸铝、硫酸亚铁、硫酸铍、硅酸和硫酸钙沉淀,过滤除去硅酸和硫酸钙,滤液中加氨水,将铁、铝转化为沉淀,过滤,滤液中主要成分为 NH₄Al(SO₄)₂ 和 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂,经蒸发浓缩、冷却结晶,过滤得到钼渣;固体加氧化剂将 Fe²⁺ 氧化成三价铁,充分沉淀铁,滤液中加氨水沉淀铍,生成氢氧化铍,用适量 NaOH 溶液洗涤沉淀,然后煅烧氢氧化铍得到 BeO。(1)增大接触面积,提高铍元素“酸浸”时的浸出速率和浸出率,减少扬尘。

(2)“除铁、铝”时,铁、铝转化为氢氧化铁和氢氧化铝沉淀,过滤除去,滤液中主要含有 NH₄Al(SO₄)₂ 和 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂,经蒸发浓缩、冷却结晶,过滤得到钼渣。(3)“深度除杂”时需加氧化剂,将亚铁离子氧化成三价铁离子,再调节溶液 pH,为不引入杂质,可用双氧水(或氧气)氧化亚铁离子,用氨水调节

溶液 pH; 滤液的 pH = 4.7, 则 Al^{3+} 的物质的量浓度 = $\frac{1.0 \times 10^{-33}}{(1.0 \times 10^{-9.3})^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-5.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(4)“沉铍”时, 溶液中的铍元素转化为 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 沉淀, 反应离子方程式为 $\text{Be}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{F}^-$; 由图可知当氨水浓度为 9%、沉淀温度 100 °C 时, $\frac{m(\text{F})}{m(\text{BeO})}$ 的比最小, 此时 F

元素的含量最低, 沉铍效果最好。(5)铍和铝的单质及化合物性质相似, 可知 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 也为两性氢氧化物, 能溶于强碱, 若碱洗时 NaOH 过量, 部分 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 固体溶于 NaOH 溶液, BeO 产率降低;(6)由题意可知 $\text{NaCl}-\text{BeCl}_2$ 混合熔盐中 Be 元素的存在形式为 BeCl_4^{2-} , 电解时阴极发生反应: $\text{BeCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be} + 4\text{Cl}^-$ 。

专题六 化学反应与能量

微专题 13 热化学方程式书写与盖斯定律

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

1. (1) -307 (2) $(a+c-2b)$

【解析】(1) 根据盖斯定律 $\frac{1}{2} \times (\text{②} - \text{①})$ 得反应③的 $\Delta H = \frac{1}{2} \times (-329 - 285) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) $2x = 7 + y$, 结合盖斯定律知, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_3 - 2\Delta H_2$, 则 $\Delta H = (a + c - 2b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. (1) -911.9 (2) $(E_1 - E_2) + \Delta H + (E_3 - E_4)$

【解析】(1) 根据盖斯定律可得, $\text{①} + \text{②} + 2 \times \text{③}$ 可得反应 $\text{CaO}(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{s}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq}) + 3\text{H}_2(\text{g})$, 则 $\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + 2\Delta H_3 = (-65.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-16.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2 \times (-415.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -911.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 设反应过程中第一步的产物为 $\text{M}(\text{g})$, 第二步的产物为 $\text{N}(\text{g})$, 则 $\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{M}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = (E_1 - E_2)$, $\text{M}(\text{g}) \rightarrow \text{N}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = \Delta H$, $\text{N}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g}) \quad \Delta H_3 = (E_3 - E_4)$, 根据盖斯定律可知, $\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g})$ 的焓变为 $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (E_1 - E_2) + \Delta H + (E_3 - E_4)$ 。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

命题角度一

例 1 B 【解析】 燃烧热是指 1 mol 可燃物完全燃烧生成指定产物放出的热量, $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 错误; H_2 的燃烧热(ΔH)为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的汽化热(ΔH)为 $+44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 生成气态水的热化学方程式为 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$\Delta H = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误; 弱酸发生中和反应过程需要电离, 电离过程断裂共价键吸热, 故放出的热量小于 $57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 错误。

迁移应用 (1) $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -296.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +2a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) $2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 $\Delta H = -580 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

命题角度二

例 2 C 【解析】 ① $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +698 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

② $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H_2 = +15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

③ $\text{Cl}^-(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H_3 = -378 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

④ $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{g}) \quad \Delta H_4$;

⑤ $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

$\Delta H_5 = +3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

⑥ $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H_6 = -530 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 根据盖斯定律, ⑤ + ① - ⑥ - ② + ③ 得④, 得到 $\Delta H_4 = +838 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 正确。

迁移应用 (1) $-11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) -223

【解析】(1) 分析热化学方程式, 根据盖斯定律, 由 $\frac{1}{2} \times (\text{①} - \text{②})$

可得 $\text{CuO}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) \quad \Delta H = \frac{1}{2} \times [-314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] = -11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 根据盖斯定律, 将“反应 ii - 反应 i”得到反应 $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$, 则 $\Delta H = -51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -223 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

高考 精准练

精选试题 明析考向 精准训练

1. A 【解析】 已知: ① $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H(\text{石墨})$; ② $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H(\text{H}_2)$ 。 $6 \times \text{①} + 3 \times$

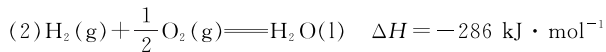
② 得: $6\text{C}(\text{石墨}) + 3\text{H}_2(\text{g}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$

(l) ΔH_2 , 则 $\Delta H_2 = 6 \times \Delta H(\text{石墨}) + 3 \times \Delta H(\text{H}_2)$, A 正确; C_6H_6 与氧气反应生成 CO_2 和 H_2O 是放热反应, 说明反应物的总能量高于生成物的总能量, 反应物还有 O_2 , 故不能判断 C_6H_6 的能量与 CO_2 和 H_2O 的能量高低, B 错误; $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ 是气态, 能量要高于相同量的 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$, 1 mol $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ 燃烧时放出的能量多, 但是 ΔH 要更小, 故 1 mol $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H < \Delta H_3$, C 错误; 由题中图像, 结合盖斯定律的原理, 有 $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3$, D 错误。

2. C 【解析】 根据表格中的数据可知, H_2 的键能为 $218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 正确; O_2 的键能为 $249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由题中信息可知 H_2O_2 中氧氧单键的键

能为 $214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 O_2 的键能大于 H_2O_2 中氧氧单键的键能的两倍, B 正确; 由表格中的数据可知 $\text{HOO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HO}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$, 解离其中氧氧单键需要的能量为 $249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 278 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H_2O_2 中氧氧单键的键能为 $214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以解离氧氧单键所需能量: $\text{HOO} > \text{H}_2\text{O}_2$, C 错误; $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = -136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 正确。

3. (1)+6.0



【解析】 (1) 对热化学方程式进行编号: ① $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -47.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ③ $2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2$ 。根据盖斯定律可知, ③ = ① - ②, 则 $\Delta H_2 = \Delta H - \Delta H_1 = (-41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-47.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +6.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) H_2 的燃烧热是指 101 kPa 时, 1 mol H_2 完全燃烧生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时所放出的热量。1 g H_2 燃烧生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 放热 121 kJ, 则对应的热化学方程式为 ① $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 蒸发吸热 44 kJ, ② $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律, ① - ② 得: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (+44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

微专题 14 新型化学电源

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

1. B **【解析】** 该储能电池放电时, Pb 为负极, 失电子结合硫酸根离子生成 PbSO_4 , 则多孔碳电极为正极, 正极上 Fe^{3+} 得电子转化为 Fe^{2+} , H^+ 由左侧通过质子交换膜进入右侧; 充电时, 多孔碳电极为阳极, Fe^{2+} 失电子生成 Fe^{3+} , PbSO_4 电极为阴极, PbSO_4 得电子生成 Pb 和 SO_4^{2-} , H^+ 由右侧通过质子交换膜进入左侧。放电时负极上 Pb 失电子结合硫酸根离子生成 PbSO_4 附着在负极上, 负极质量增大, A 错误; 储能过程中, 该装置为电解池, 将电能转化为化学能, B 正确; 放电时, 右侧多孔碳电极为正极, 电解质溶液中的阳离子向正极移动, 左侧的 H^+ 通过质子交换膜移向右侧, C 错误; 充电时, 总反应为 $\text{PbSO}_4 + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{3+}$, D 错误。
2. B **【解析】** M 极上 Li 失去电子发生氧化反应, 则 M 极为负极, 电极反应式为 $\text{Li} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}^+$, N 极为正极, 发生还原反应, 据此分析解答。海水中含有丰富的电解质, 如氯化钠、氯化镁等, 可作电解质溶液, A 正确; 海水呈弱碱性, 有溶解氧, 发生的电极反应可能为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, B 错误; Li 是活泼金属, 易与水反应, 玻璃陶瓷可防止水和 Li 接触, 且玻璃陶瓷也可传导 Li^+ , 使 M 极产生的 Li^+ 向正极移动, 形成

闭合回路, C 正确; 该电池不可充电, 属于一次电池, D 正确。

3. C **【解析】** 由题意可知, 放电时, Zn^{2+} 可插入 V_2O_5 层间形成 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 则 Zn 为负极, V_2O_5 为正极, 故 A 项正确; Zn^{2+} 为阳离子, 放电时阳离子由负极向正极迁移, 故 B 项正确; 充电过程为放电过程的逆过程, 充电时的总反应为 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons x\text{Zn} + \text{V}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$, 故 C 项错误; 放电时正极反应为 $x\text{Zn}^{2+} + \text{V}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O} + 2x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 则充电时阳极反应为 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 2x\text{e}^- \rightleftharpoons x\text{Zn}^{2+} + \text{V}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$, 故 D 项正确。
4. C **【解析】** 据题中已知信息可知, 充电时, 电极 b 的反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2$, 则充电时电极 b 为阳极, A 错误; 由充电时的电极反应式可知, 充电、放电过程溶液的 pH 没有发生变化, B 错误; 由充电时的电极反应式可知, 放电时的总反应式为 $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, 显然 NaCl 溶液的浓度增大, C 正确; 每生成 1 mol Cl_2 , 转移 2 mol 电子, 电极 a 有 1 mol $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 转化为 $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, 故电极 a 理论上增加的质量为 $2 \text{ mol} \times 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 46 \text{ g}$, D 错误。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

命题角度一

例 1 A **【解析】** 根据图示和题目所给信息可知, III 区 Zn 为电池的负极, 电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, I 区 MnO_2 为电池的正极, 电极反应为 $\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$; 电池在工作过程中, I 区消耗 H^+ , 生成 Mn^{2+} , 阴离子 SO_4^{2-} 过量, I 区的 SO_4^{2-} 向 II 区移动, III 区消耗 OH^- , 生成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, III 区的 K^+ 向 II 区移动。根据分析, III 区的 K^+ 通过隔膜向 II 区移动, A 错误; 根据分析, I 区的 SO_4^{2-} 通过隔膜向 II 区移动, B 正确; MnO_2 电极的电极反应式为 $\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, C 正确; 电池的总反应为 $\text{Zn} + 4\text{OH}^- + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

迁移应用 B **【解析】** 由题给信息知, FeS_2 极为正极, LiAl 极为负极, 电池放电时, 电子由负极经外电路流向正极, 即电子流向: LiAl 极 → 用电器 → FeS_2 极, A 正确; 放电时 1 mol $\text{Li}_{0.9}\text{Al}$ 转化为 $\text{Li}_{0.08}\text{Al}$ 的反应式为 $\text{Li}_{0.9}\text{Al} - 0.82\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{0.08}\text{Al} + 0.82\text{Li}^+$, 转移 0.82 mol 电子时, 正极消耗 0.205 mol FeS_2 , 质量为 $0.205 \text{ mol} \times 120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 24.6 \text{ g}$, B 错误; LiAl 合金中锂比铝活泼, 放电时锂优先失电子生成锂离子, 1 mol FeS_2 完全反应时得到 4 mol 电子, 则正极反应式为 $\text{FeS}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{Li}_2\text{S}$, C 正确; 热电池的正极材料需要具备高温下不易分解, 不易与其他物质反应的性质, 即具备高温下的热稳定性和物理稳定性, D 正确。

命题角度二

例 2 C **【解析】** 该装置同时可以获得烧碱, 则钠离子应与氢氧根离子结合, 若为质子交换膜(只允许氢离子自由通过), 则钠离子与正极生成的 OH^- 不能接触, 无法得到 NaOH, A 错误; 乙电极上氧气得电子, 则甲电极上 HCOONa 失电子生成碳

酸,电极反应为 $\text{HCOO}^- - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+$, B 错误;电池在工作时,乙极发生反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$,电极附近溶液 OH^- 浓度增大,pH 增大,C 正确;转移 4 mol 电子正极消耗 1 mol O_2 ,负极生成 2 mol H_2CO_3 ,则单位时间内甲极产生的 H_2CO_3 与乙极消耗的 O_2 物质的量之比为 2:1,D 错误。

迁移应用 D 【解析】由题意和图示装置可知,微生物脱盐池是化学能转化为电能的装置,即为原电池,正极通入 O_2 ,负极通入有机废水,负极发生氧化反应,负极反应为 $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 \uparrow + 7\text{H}^+$ 。b 极通入 O_2 ,O 元素化合价降低,发生还原反应,则 b 为正极,故 A 正确;原电池内电路中,阳离子移向正极,阴离子移向负极,从而达到脱盐目的,所以 Y 为阳离子交换膜,X 为阴离子交换膜,故 B 正确;原电池内电路中,阳离子通过阳离子交换膜 Y 移向正极,阴离子通过阴离子交换膜 X 移向负极,从而使海水中 NaCl 含量减少形成淡水,该装置工作时为原电池,是将化学能转化为电能的装置,能提供电能,负极上有机物失去电子转化为 CO_2 ,能去除有机物,故 C 正确;a 为负极,发生失电子的氧化反应,电极反应为 $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 \uparrow + 7\text{H}^+$,故 D 错误。

命题角度三

例 3 C 【解析】A 项,断开 K_2 、合上 K_1 ,装置为原电池,能量转化形式为化学能→电能,正确;B 项,断开 K_1 、合上 K_2 ,则装置为电解池,电极 A 与电源负极相连,故电极 A 为阴极,阴极发生还原反应,正确;C 项,电极 B 发生氧化反应,应为电解池阳极发生的反应,有元素化合价升高,失去电子,电极反应式为 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$,电极 A 为阴极,得电子,电极反应式为 $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$,总反应为 $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$,反应中生成水,KOH 浓度降低,错误;D 项,镍镉二次电池的总反应式为 $\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$,正确。

迁移应用 A 【解析】由电池工作时硫电极发生的反应可知,放电时硫电极为正极,钠电极为负极,充电时硫电极为阳极,钠电极为阴极。充电时 Na^+ 移向阴极,即 Na^+ 向钠电极迁移,A 项错误;放电时外电路电子从负极移向正极,即从 a 到 b,B 项正确;放电时正极得到电子,电极反应式为 $2\text{Na}^+ + \frac{x}{8}\text{S}_8 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$,C 项正确;硫黄粉末喷涂在炭化纤维素纸上是为了增强电极的导电性,D 项正确。

高考 精准练

1. A 【解析】放电时负极反应: $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{Na}^+$,正极反应: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$,消耗氯气,放电时,阴离子移向负极,充电时阳极反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$,由此解析。放电时负极失电子,发生氧化反应,电极反应: $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{Na}^+$,故 A

正确;放电时,阴离子移向负极,则放电时 Cl^- 透过多孔活性炭电极向 NaCl 溶液中迁移,故 B 错误;放电时正极反应为 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$,每转移 1 mol 电子,理论上 CCl_4 释放 0.5 mol Cl_2 ,故 C 错误;充电过程中,阳极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$,消耗氯离子, NaCl 溶液浓度减小,故 D 错误。

2. C 【解析】充电时光照光催化电极产生电子和空穴,驱动阴极反应($\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$)和阳极反应($\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{h}^+ \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + \text{O}_2$),则充电时总反应为 $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li} + \text{O}_2$,结合图示,充电时金属 Li 电极为阴极,光催化电极为阳极;则放电时金属 Li 电极为负极,光催化电极为正极。由上述分析,充电时电池的总反应为 $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li} + \text{O}_2$,A 正确;充电时,光照光催化电极产生电子和空穴,阴极反应与电子有关,阳极反应与空穴有关,故充电效率与光照产生的电子和空穴量有关,B 正确;放电时,金属 Li 电极为负极,光催化电极为正极, Li^+ 从负极穿过离子交换膜向正极迁移,C 错误;放电时总反应为 $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$,正极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$,D 正确。

3. D 【解析】由图可知,吸附层 a 上 H_2 反应生成 H_2O ,发生氧化反应,吸附层 b 上 H^+ 反应生成 H_2 ,发生还原反应,则吸附层 a 是负极,吸附层 b 是正极,A 正确。负极反应式为 $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,正极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$,综合两极可得电池总反应为 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$,B 正确。由图可知, NaClO_4 的作用仅是传导离子,不参与电极反应,C 正确。原电池中阳离子向正极移动,阴离子向负极移动,故 Na^+ 从左侧透过阳离子交换膜向右侧移动, ClO_4^- 不能透过阳离子交换膜,D 错误。

4. B 【解析】由图可知,原电池中阳离子向正极移动,则左侧电极为负极、右侧电极为正极。 LiFePO_4 电极为负极、多孔碳电极为正极,故 LiFePO_4 电极的电势比多孔碳电极的低,A 错误;左侧电极为负极, LiFePO_4 失去电子发生氧化反应,负极反应为 $\text{LiFePO}_4 - x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4 + x\text{Li}^+$,B 正确;RM 为该电池反应的催化剂, $\text{RM}^+ - \text{CO}_2^-$ 为该电池反应的中间产物,C 错误;由负极反应可知, LiFePO_4 电极质量减少 7 g 则转移 1 mol 电子,正极的反应为 $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$,反应中碳元素化合价由 +4 价变为 +3 价,则根据电子守恒可知,有 1 mol 即 44 g CO_2 被固定,D 错误。

微专题 15 电解原理的应用

高考 怎么考

基础性·综合性·应用性·创新性

1. D 【解析】由图可知,该装置为电解水制取氢气的装置,a 电极与电源正极相连,为电解池的阳极,b 电极与电源负极相连,为电解池的阴极,阴极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,阳极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,电解池总反应为 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$,据此解答。b 电极为阴极,发生还原反应,b 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,故 A 正确;该装置工作时阳极无 Cl_2 生成且 KOH 溶液的浓度不变,阳极发生的电极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons$

$\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 为保持 OH^- 浓度不变, 则阴极产生的 OH^- 要通过离子交换膜进入阳极室, 即离子交换膜应为阴离子交换膜, 故 B 正确; PTFE 膜可透气但不透液态水, 电解时电解槽中不断有水被消耗, 海水中动能高的水分子即气态水而非液态水可穿过 PTFE 膜, 为电解池补水, 使 KOH 溶液的浓度不变, 故 C 正确; 由电解总反应可知, 每生成 1 mol H_2 要消耗 1 mol H_2O , 生成 H_2 的速率为 $x \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 则补水的速率也应是 $x \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 故 D 错误。

2. A 【解析】本装置为电解池, 为测定乙酸溶液的浓度, 右侧电极消耗 CH_3COOH 电离产生的 H^+ 析出 H_2 , pH 增大, 酚酞指示终点, 则右侧电极为阴极, 左侧阳极析出氧气, 据此分析解题。左侧阳极析出氧气, 左侧电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, A 正确; 右侧电极反应为 $2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$, 反应结束时溶液中存在 CH_3COO^- , 水解后溶液显碱性, 故 b 中溶液为红色, B 错误; c 中收集气体 11.20 mL, 若在标准状况下, c 中收集气体的物质的量为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 转移电子的物质的量为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 4 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 故产生氢气的物质的量为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 则样品中乙酸浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \div (10 \times 10^{-3} \text{ L}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但题中未给定气体所处状况, 不能准确计算, C 错误; 盐桥换为 U 形铜导线后, 右池 Pt 电极为阴极, Cu 导线为阳极, 则有 Cu^{2+} 进入溶液, 电解过程中 Cu^{2+} 会在 Pt 电极上析出, 影响 CH_3COOH 的反应, 从而影响测定结果, D 错误。

3. B 【解析】由信息“大电流催化电解 KNO_3 溶液制氨”可知, 在电极 a 处 KNO_3 放电生成 NH_3 , 发生还原反应, 故电极 a 为阴极, 电极反应式为 $\text{NO}_3^- + 8\text{e}^- + 7\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{OH}^-$, 电极 b 为阳极, 电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, “卵榫”结构的双极膜中的 H^+ 移向电极 a, OH^- 移向电极 b。由分析中阴、阳极电极反应式可知, 电解总反应为 $\text{KNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 \uparrow + \text{KOH}$, 故 A 正确; 每生成 1 mol $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 阴极得 8 mol e^- , 同时双极膜处有 8 mol H^+ 进入阴极室, 即有 8 mol 的 H_2O 电离, 故 B 错误; 电解过程中, 阳极室每消耗 4 mol OH^- , 同时有 4 mol OH^- 通过双极膜进入阳极室, KOH 的物质的量不因反应而改变, 故 C 正确; 相比于平面结构双极膜, “卵榫”结构具有更大的膜面积, 有利于 H_2O 被催化电离成 H^+ 和 OH^- , 可提高氨生成速率, 故 D 正确。

4. C 【解析】惰性电极 2, Br^- 被氧化为 Br_2 , 惰性电极 2 为阳极, 故 A 正确; $\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_5^{2-}$ 循环反应, 反应前后 $\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_5^{2-}$ 数量不变, 故 B 正确; 总反应为氧气把二丁基-N-羟基胺氧化为硝酮, 1 mol 二丁基-N-羟基胺失去 2 mol H 原子生成 1 mol 硝酮, 氧气最终生成水, 根据氧原子守恒, 消耗 1 mol O_2 , 可得到 2 mol 硝酮, 故 C 错误; 外电路通过 1 mol 电子, 生成 0.5 mol H_2O_2 , H_2O_2 最终生成 H_2O , 根据氧原子守恒, 可得到 1 mol 水, 故 D 正确。

例 1 D 【解析】由图可知, 右侧电极产生氢气, 则右侧钛箔- MnO_x 电极为阴极, b 电极为负极, 左侧钛网-PRT 电极为阳极, a 电极为正极, 以此解题。由分析可知, a 为正极, b 为负极, 则 a 端电势高于 b 端电势, A 错误; 该电解装置的目的是制 H_2 , 阴极发生反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 则理论上转移 2 mol e^- 时, 生成 2 g H_2 , B 错误; 高选择性催化剂 PRT 可抑制 O_2 产生, 则阳极上的电极反应式为 $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{HClO} + \text{H}^+$, 结合阴极反应式可知, 电解后海水 pH 不会下降, C 错误, D 正确。

迁移应用 A 【解析】左侧生成 O_2 为阳极区, 电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$, 导致阳极区 H^+ 浓度增大, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 因此电解时 H^+ 不能通过离子交换膜, 通过离子交换膜的是 Na^+ , A 项错误, D 项正确; 阴极区电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$, 根据得失电子守恒, 由阳极反应和阴极反应知, 生成 O_2 和 H_2 的物质的量之比为 1:2, 生成 O_2 和 H_2 的质量比为 8:1, B 项正确; 阴极区电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$, 电解一段时间后阴极区溶液 OH^- 的浓度增大, C 项正确。

命题角度二

例 2 C 【解析】M 室中石墨电极为阳极, 电解时阳极上水失电子生成 O_2 和 H^+ , 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, H^+ 透过 a 膜进入产品室, 但水减少, M 室 pH 减小; N 室中石墨电极为阴极, 电解时阴极上水得电子生成 H_2 和 OH^- , 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 原料室中 Na^+ 透过 c 膜进入 N 室, N 室 pH 增大, A 项错误。原料室中的 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 通过 b 膜进入产品室, Na^+ 通过 c 膜进入 N 室, M 室中 H^+ 通过 a 膜进入产品室, 所以产品室中发生的反应为 $[\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 则 a 膜、c 膜为阳离子交换膜, b 膜为阴离子交换膜, B 项错误, C 项正确。理论上每生成 1 mol H_3BO_3 , M 室生成 1 mol H^+ , 转移电子 1 mol, N 室生成 0.5 mol H_2 , M 室生成 0.25 mol O_2 , 两极室共产生标准状况下 16.8 L 气体, D 项错误。

迁移应用 D 【解析】该装置为电解池, 以金属钴和次磷酸钠为原料, 采用六室、5 个离子交换膜电解法制备次磷酸钴 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2]$, 由图可知, M 为阳极, 则 a 为电源的正极, 阳极上 Co 失去电子生成 Co^{2+} , 通过膜 I 进入产品室, H_2PO_2^- 通过膜 III、膜 II 进入产品室, 阴极室 NaOH 溶液中 H_2O 得到电子生成 H_2 , 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$, 原料室中 Na^+ 通过膜 IV 和膜 V 进入阴极室。由题意可知, M 为阳极, 阳极上 Co 失去电子生成 Co^{2+} , 则 M 电极材料为金属钴, 故 A 项错误。根据分析可知, Co^{2+} 通过膜 I 进入产品室, H_2PO_2^- 通过膜 III、膜 II 进入产品室, 则膜 I 为阳离子交换膜, 膜 II、膜 III 为阴离子交换膜; 根据分析, 阴极会产生 OH^- , $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 溶液在强碱性条件下通过自身催化发生氧化还原反应, 膜 V 要阻止 OH^- 向阳极移动, 膜 IV 允许 Na^+ 通过, 膜 IV、膜 V 应为阳离子交换膜, 故 B 错误。根据分析, M 为阳极, 阳极上 Co 失去电子生成 Co^{2+} , M 电极反应为 $\text{Co} - 2\text{e}^-$

—Co²⁺,故C错误。Co(H₂PO₂)₂通过自身催化发生氧化还原反应实现化学镀钴,则根据氧化还原反应规律,生成物可为Co和HPO₃²⁻,Co(H₂PO₂)₂溶液化学镀钴过程中的反应可能为Co²⁺+H₂PO₂⁻+3OH⁻—Co+HPO₃²⁻+2H₂O,故D正确。

高考 精准练

精准试题·命题方向·精准训练

1. C 【解析】结合图示装置中电源正负极连接情况,可知IrO_x-Ti电极为阳极,Cu电极为阴极,析氢时H⁺得电子被还原,该反应应在Cu电极上进行,A错误;质子交换膜不允许Cl⁻通过,B错误;左侧的H⁺可通过质子交换膜进入阴极区,酸性条件下CO₂在阴极发生还原反应生成乙烯、乙醇等,电极反应式有2CO₂+12H⁺+12e⁻—C₂H₄+4H₂O,C正确;阳极上H₂O放电,电极反应式为2H₂O-4e⁻—O₂↑+4H⁺,生成标准状况下11.2 L气体,其物质的量为0.5 mol,此时电路中转移2 mol电子,D错误。
2. D 【解析】P₄→Li[P(CN)₂],P元素的化合价升高,发生氧化反应,所以石墨电极为阳极,对应的电极反应式为P₄+8CN⁻-4e⁻—4[P(CN)₂]⁻,则生成1 mol Li[P(CN)₂],理论上外电路需要转移1 mol电子,A错误;阴极上得电子发生还原反应,对应的电极反应式为2HCN+2e⁻—H₂↑+2CN⁻,B错误;电解过程中,CN⁻应该向阳极移动,即移向石墨电极,C错误;由图示可知HCN在阴极放电,产生CN⁻和

H₂,而HCN中的H来自LiOH,则电解产生的H₂中的氢元素来自LiOH,D正确。

3. C 【解析】由电解池装置图可知,左侧CuCl被氧化为CuCl₂,为电解池的阳极,则a为电源正极,A错误;溶液中Cl⁻经过阴离子交换膜X移向阳极,溶液中Na⁺经过阳离子交换膜Y移向阴极,同时生成NaOH,故X为阴离子交换膜,Y为阳离子交换膜,B错误;液相反应中,C₂H₄与CuCl₂反应生成1,2-二氯乙烷时碳元素化合价升高,发生氧化反应,应为C₂H₄被CuCl₂氧化为1,2-二氯乙烷,C正确;以NaCl溶液和乙烯为原料合成1,2-二氯乙烷,CuCl循环使用,其实质是NaCl、H₂O与CH₂=CH₂反应,故总反应为CH₂=CH₂+2H₂O+2NaCl $\xrightarrow{\text{电解}}$ H₂↑+2NaOH+ClCH₂CH₂Cl,D错误。
4. B 【解析】b电极为阳极,电极反应式为CH₃CHO+H₂O-2e⁻—CH₃COOH+2H⁺,A正确;电解一段时间后,电解池右侧消耗水,生成弱酸CH₃COOH和H⁺,H⁺通过质子交换膜移向左侧,故pH减小,B错误;若以CH₄-空气燃料电池为直流电源,燃料电池与a极相连的电极为负极,应该通入CH₄,C正确;阳极反应为CH₃CHO+H₂O-2e⁻—CH₃COOH+2H⁺,阴极反应为CH₃CHO+2H⁺+2e⁻—CH₃CH₂OH,理论上处理1 mol乙醛,有1 mol电子发生转移,将有1 mol H⁺通过质子交换膜,D正确。

专题七 化学反应速率和限度

微专题 16 化学反应速率和化学平衡

高考 怎么考

基础性·综合性·应用性·创新性

1. B 【解析】反应开始后,随着时间的延长,反应物浓度逐渐减小,产物Z的平均生成速率逐渐减小,则0~1 min内Z的平均生成速率大于0~2 min内的,故1 min时,Z的浓度大于0.20 mol·L⁻¹,A正确;4 min时生成Z的物质的量为0.15 mol·L⁻¹·min⁻¹×4 min×1 L=0.6 mol,6 min时生成的Z的物质的量为0.10 mol·L⁻¹·min⁻¹×6 min×1 L=0.6 mol,故反应在4 min时已达到平衡,则平衡时c(Z)=0.6 mol·L⁻¹,Y的平衡浓度为0.3 mol·L⁻¹,平衡常数K=c²(Z)·c(Y)=0.108,2 min时Z的浓度为0.4 mol·L⁻¹,Y的浓度为0.2 mol·L⁻¹,加入0.2 mol Z后Z的浓度变为0.6 mol·L⁻¹,Q=c²(Z)·c(Y)=0.072<K,反应正向进行,故v_正(Z)>v_逆(Z),B错误;反应生成的Y与Z的物质的量之比恒等于1:2,反应体系中只有Y和Z为气体,相同条件下,体积之比等于物质的量之比, $\frac{V(Y)}{V(Z)}=\frac{1}{2}$,故Y的体积分数始终约为33.3%,C正确;由B项分析可知5 min时反应处于平衡状态,此时生成Z为0.6 mol,则X减少0.6 mol,初始X的物质的量为2 mol,剩余X的物质的量为1.4 mol,D正确。
2. B 【解析】反应2的平衡常数为K_{p2}=p(CO₂)p(H₂O)=p₂× $\frac{1}{2}$ ×p₂× $\frac{1}{2}$ =4×10⁶ Pa²,A正确;由反应1和反应2的

特点可知,H₂O和CO₂的量始终相等,达平衡时p(H₂O)=p(CO₂)=2×10³ Pa,刚性密闭容器,温度不变平衡常数不变,通入NH₃再次达平衡后,容器内各气体分压不变,总压强不变,B错误;K_{p1}=p(NH₃)p(CO₂)p(H₂O)=p₁× $\frac{1}{3}$ ×p₁× $\frac{1}{3}$ ×p₁× $\frac{1}{3}$ =(1.2×10⁴)³ Pa³,由B项分析可知,p(NH₃)= $\frac{(1.2 \times 10^4)^3}{4 \times 10^6}$ Pa=4.32×10⁵ Pa,所以平衡后总压强为p(NH₃)+p(CO₂)+p(H₂O)=4.36×10⁵ Pa,C正确;达平衡后,缩小体积,平衡逆向移动,温度不变,平衡常数不变,再次平衡后总压强不变,D正确。

3. B 【解析】一定条件下,增大H₂O(g)的浓度,能提高CH₄的平衡转化率,即x值越小,CH₄的平衡转化率越大,则x₁<x₂,故A正确;b点和c点温度相同,CH₄的起始物质的量都为1 mol,b点x值小于c点,则b点相当于在c点平衡基础上再加入H₂O(g),反应物浓度大,平衡正向移动,两次平衡的正反应速率:v_{b正}>v_{c正},故B错误;由图像可知,x一定时,温度升高,CH₄的平衡转化率增大,说明正反应为吸热反应,温度升高平衡正向移动,K增大,而温度相同,K不变,则点a、b、c对应的平衡常数:K_a<K_b=K_c,故C正确;该正反应为气体分子数增大的反应,恒温恒容条件下,反应进行时压强发生改变,所以温度为T₁,当容器内压强不变时,反应达到平衡状态,故D正确。

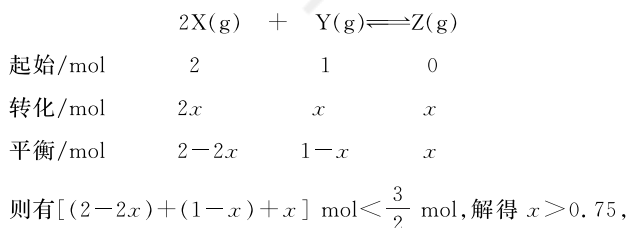
4. A 【解析】由图中数据可知,30 min 时,M、Z 的浓度分别为 $0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 M 的浓度减少 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其中转化为 Y 的浓度为 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,因此,0~30 min 时间段内,Y 的平均反应速率为 $\frac{0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{30 \text{ min}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,A 不正确;由题中信息可知,反应①和反应②的速率之比为 $\frac{k_1}{k_2}$,Y 和 Z 分别为反应①和反应②的产物,且两者与 M 的化学计量数相同(化学计量数均为 1),因此反应开始后,体系中 Y 和 Z 的浓度之比等于 $\frac{k_1}{k_2}$,由于 k_1 、 k_2 为速率常数,故该比值保持不变,B 正确;结合 A、B 的分析可知反应开始后,在相同的时间内体系中 Y 和 Z 的浓度之比等于 $\frac{k_1}{k_2} = \frac{0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{3}{5}$,因此,如果反应能进行到底,反应结束时有 $\frac{5}{8}$ 的 M 转化为 Z,即 62.5% 的 M 转化为 Z,C 正确;由以上分析可知,在相同的时间内生成 Z 较多、生成 Y 较少,因此,反应①的化学反应速率较小,在同一体系中,活化能较小的化学反应速率较大,故反应①的活化能比反应②的活化能大,D 正确。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

命题角度一

- 例 1 D 【解析】甲为绝热过程,由图可知随着反应的进行,甲过程的压强先增大后减小,根据 $pV=nRT$ 可知,刚开始压强增大的原因是容器内温度升高,则说明上述反应过程放热,即 $\Delta H < 0$,A 正确;根据 A 项分析可知,该反应为放热反应,图中 a 点和 c 点的压强相等,因甲容器为绝热过程,乙容器为恒温过程,若两者气体物质的量相等,则甲容器压强大于乙容器压强,说明此时甲容器中气体的总物质的量小于乙容器,即气体总物质的量: $n_a < n_c$,B 正确;根据 $pV=nRT$,甲容器中, $\frac{2p}{p} = \frac{n_{\text{始}}T_{\text{始}}}{n_aT_a}$,因绝热容器中反应放热, $T_{\text{始}} < T_a$,则 $n_a < \frac{3}{2} \text{ mol}$,设甲容器中达到 a 点时,Y 转化的物质的量为 $x \text{ mol}$,列出三段式如下:



则 a 点化学平衡常数 $K = \frac{c(\text{Z})}{c^2(\text{X}) \cdot c(\text{Y})} = \frac{x}{(2-2x)^2(1-x)} > \frac{0.75}{0.5^2 \times 0.25} = 12$,C 正确;甲容器达到平衡时温度高,所以达到平衡的正、逆反应速率比乙容器的快,即 $v_{\text{a正}} > v_{\text{b正}}$,D 错误。

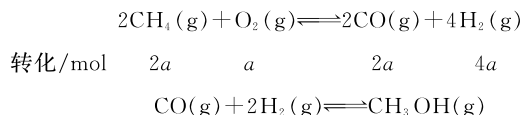
- 迁移应用 D 【解析】该反应前后气体分子数发生改变,恒温

恒容密闭容器中,当压强不变时,表明反应达到平衡,A 项正确;从起始到 a、c 两点, $c(\text{X})$ 改变量相同,但 c 点用时少,则平均反应速率: $c > a$,随反应进行,X 的浓度减小,反应速率减小,则平均反应速率: $a > b$,B 项正确; $T_1^\circ\text{C}$ 条件下反应 1 h 时,X 的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,Y 的浓度为 $\frac{1.4-0.5}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 Y(g) 的体积分数为 $\frac{0.45}{0.45+0.5} = \frac{9}{19}$,C 项正确;该反应 $\Delta H < 0$,升高温度,平衡逆向移动,X 的平衡转化率减小, $T_1 < T_2$,故 $\alpha(T_1) > \alpha(T_2)$,D 项错误。

命题角度二

- 例 2 D 【解析】恒温条件下, k_1 、 k_2 不变,则速率 v 与反应物浓度有关,图甲中一直下降的曲线代表 $c(\text{X})$ 随时间的变化,一直上升的曲线代表 $c(\text{Z})$ 随时间的变化,先上升后下降的曲线代表 $c(\text{Y})$ 随时间的变化,反应开始时,随着 $c(\text{X})$ 的减小, $c(\text{Y})$ 增大,反应①的速率降低、反应②的速率增大,A 错误;根据图甲和反应① $\text{X} \rightleftharpoons \text{Y}$ 、反应② $\text{Y} \rightleftharpoons \text{Z}$,Y 浓度达到最大值前,X 的减少量等于 Y 和 Z 的增加量之和,根据速率之比等于相同时间内各物质的浓度变化量之比,故 $v(\text{X}) = v(\text{Y}) + v(\text{Z})$,Y 浓度达到最大值后, $v(\text{X}) + v(\text{Y}) = v(\text{Z})$,B 错误;由图乙可知,随着 $\frac{1}{T}$ 增大,即 T 减小, k_1 、 k_2 均减小,但 k_2 减小的幅度较大,即 k_2 受温度影响较大,欲提高 Y 的产率,应使 $v_1 > v_2$,故需适当降低反应温度,根据图甲可知还需要控制反应时间,C 错误;温度为 T_1 时, $k_1 = k_2$,降低温度时, $k_2 < k_1$, v_2 减小程度大,反应②成为总反应速率的决速步,D 正确。

- 迁移应用 C 【解析】2 个反应均为放热反应,随着温度降低,平衡均正向移动,甲烷含量减小、甲醇含量增加,故 a、b 为甲烷变化曲线,c、d 为甲醇变化曲线;反应 I 为气体分子数增大的反应、反应 II 为气体分子数减小的反应,相同条件下,增大压强,反应 I 平衡逆向移动、反应 II 平衡正向移动,使得甲烷含量增加、甲醇含量增大,则 b、d 为 0.2 MPa 变化曲线,a、c 为 2 MPa 变化曲线。由分析可知,压强为 0.2 MPa 时,表示 CH_4 和 CH_3OH 的曲线分别是 b、d,A 正确;混合气体的平均相对分子质量 $M = \frac{m}{n}$,气体质量不变,但是气体的总物质的量随反应进行而改变,所以 M 会发生改变,当 M 不变时,反应达到平衡,B 正确;已知:对于反应 II, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot p(\text{CO}) \cdot p^2(\text{H}_2)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot p(\text{CH}_3\text{OH})$,当 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 时,即达到化学平衡态,此时 $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = K_p$,因为反应 II 正反应是放热反应,升温 K_p 减小,所以升高温度 $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ 减小,即 $k_{\text{逆}}$ 增加的倍数更大,C 错误;在密闭容器中通入 3 mol CH_4 和 2 mol O_2 ,只发生反应 I 和 II,若平衡时 CO 的物质的量为 1 mol:



转化/mol $2a-1$ $2a-1$

由图可知, 500 K (即 $\frac{1}{T} = 2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), 2 MPa 条件下, 平衡时, 甲烷、甲醇含量相等, 则 $3-2a=2a-1$, 解得 $a=1$, CH_4 的转化率约为 $\frac{1 \times 2}{3} \times 100\% \approx 66.7\%$, D 正确。

例 3 D 【解析】 已知反应①: $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_1 = -164.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应②: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_2 = +41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。A 项, 根据盖斯定律, 反应① $-2 \times$ 反应②得 $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$ $\Delta H = \Delta H_1 - 2 \times \Delta H_2 = -164.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -247.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 错误; B 项, 反应①的 $\Delta H_1 < 0$, 反应②的 $\Delta H_2 > 0$, 升高温度, 反应①平衡逆向移动, 反应②平衡正向移动, CH_4 的平衡选择性减小, 错误; C 项, 根据题图, CO_2 实际转化率在 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 范围内最高, 最佳温度范围约为 $350 \sim 400^\circ\text{C}$, 错误; D 项, 450°C 时, 提高 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}$ 的值或增大压强, 均能使反应①平衡正向移动, CO_2 平衡转化率增大, 均能达到 X 点, 正确。

迁移应用 C 【解析】 (I) 和 (II) 反应前后气体总质量不变, 在恒温恒压条件下, 混合气体的密度不变时, 容器容积不变, 容器内混合气的总物质的量不变, 正逆反应速率相等, 反应 (I) 和 (II) 均达到平衡状态, A 正确; 催化剂具有选择性, 在反应体系未达平衡前使用某种催化剂, 可有利于反应 II 发生, 使甲醇产率提高, B 正确; 由图可知, $\frac{1}{T}$ 增大即 T 减小时, $\lg K_2$ 增大, 则降温反应 II 平衡正向移动, 反应 II 正反应为放热反应, $\Delta H < 0$, 反应 II 正向气体分子数减小, $\Delta S < 0$, 故该反应在低温时 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 有利于反应自发进行, C 错误; 由 C 项分析可知反应 II 正反应为放热反应, 由图可知, $\frac{1}{T}$ 增大即 T 减小时, $\lg K_1$ 减小, 则降温反应 I 平衡逆向移动, 反应 I 正反应为吸热反应, 故升高温度时, 反应 I 平衡正向移动, 反应 II 平衡逆向移动, 如温度升高对平衡的 II 的影响程度更大, 则 CO_2 的转化率可能下降, D 正确。

高考 精准练

- BC **【解析】** 根据 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g})$ 可知, 反应前后气体分子数不变, 容器内压强不变, 不能表明反应达到平衡, 故 A 错误; t_2 时加入 C, 生成物浓度增大, 逆反应速率瞬时增大, 正反应速率瞬时不变, 平衡逆移, 使得正反应速率增大, 逆反应速率减小, 故 B 正确; 可假设等温等容的两个容器, 容器甲: $1 \text{ mol A} + 2 \text{ mol B}$, 容器乙: $1 \text{ mol A} + 2 \text{ mol B} + x \text{ mol C}$, 由反应可知, 甲和乙达等效平衡, 平衡时两容器内 A 的体积分数相同, 再向甲、乙两容器内各加入 1 mol B , 平衡均右移, 但甲容器向右移动的程度大, 则再次达平衡时两容器内 A 的体积分数为乙 $>$ 甲, 即 $\varphi(\text{II}) > \varphi(\text{I})$, 故 C 正确; 平衡常数受温度影响, I 和 II 温度相同, 平衡常数相同, 故 D 错误。
- C **【解析】** 设反应 I、II、III 的焓变分别 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 , 由盖斯定律可知, $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3$, 因 $\Delta H_1 < 0$, $\Delta H_3 < 0$, 则

$\Delta H_1 > \Delta H_2$, 故 A 正确; 由图可知, 反应开始短时间内反应 I 得到的产物比反应 II 得到的产物多, 说明反应 I 的速率比反应 II 的速率快, 速率越快, 其活化能越小, 则反应活化能: 反应 I $<$ 反应 II, 故 B 正确; 增加 HCl 浓度, 平衡正向移动, 但平衡时产物 II 和产物 I 的比例不变, 故 C 错误; 根据图中信息, 选择相对较短的反应时间, 及时分离可获得高产率的产物 I, 故 D 正确。

- C **【解析】** 根据阿伦尼乌斯经验公式 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ (E_a 为活化能) 可知, 题图中曲线的斜率代表活化能大小, $\ln k_{\text{正}}$ 的斜率大, 活化能大, A 正确; 正反应的活化能大于逆反应的活化能, 则该正反应为吸热反应, 生成物 N(l) 的能量更高, 完全燃烧等质量的 M(l)、N(l), N(l) 放出的热量更多, B 正确; 催化剂只影响化学反应速率, 不影响化学平衡, 不能改变平衡转化率, C 错误; $\ln k_{\text{正}}$ 的斜率大, 正反应的活化能大, 温度变化对 $k_{\text{正}}$ 的影响程度大于对 $k_{\text{逆}}$ 的影响程度, D 正确。

- D **【解析】** 根据题给平衡体系中方程式特点判断, 两个反应均为吸热反应, 温度升高, 平衡均正向移动, 乙烷的平衡转化率会增大, 两个反应均为气体分子数增大的反应, 压强增大, 平衡逆向移动, 乙烷的平衡转化率会减小, 而图像中随着 X 的增大, 乙烷的平衡转化率逐渐增大, 则 X 代表温度, L 代表压强, A 项正确; 同一温度下, L_2 对应的乙烷平衡转化率低于 L_1 对应的, 即 L_2 代表的压强大于 L_1 , B 项正确; 根据乙烯的选择性公式判断, 反应中, 乙烷转化成的乙烯的物质的量为 $2 \text{ mol} \times 50\% \times 80\% = 0.8 \text{ mol}$, 则乙烷转化成的 CO 的物质的量为 $(2 \text{ mol} \times 50\% - 0.8 \text{ mol}) \times 2 = 0.4 \text{ mol}$, C 项正确; 由 C 项分析可知, 反应 I 消耗的 C_2H_6 和 CO_2 分别为 0.8 mol 、 0.8 mol , 生成的 C_2H_4 、CO 和 H_2O 分别为 0.8 mol 、 0.8 mol 、 0.8 mol , 反应 II 消耗的 C_2H_6 和 CO_2 分别为 0.2 mol 、 0.4 mol , 生成 CO 和 H_2 分别为 0.8 mol 、 0.6 mol , 则平衡时 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 、CO(g)、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 的物质的量分别为 1 mol 、 1.8 mol 、 0.8 mol 、 1.6 mol 、 0.8 mol 、 0.6 mol , 反应 I 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{C}_2\text{H}_4) \times c(\text{CO}) \times c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{C}_2\text{H}_6) \times c(\text{CO}_2)}$

$$= \frac{0.8}{1} \times \frac{1.6}{1} \times \frac{0.8}{1} \approx 0.57, \text{D 项错误。}$$

$$\frac{1}{1} \times \frac{1.8}{1}$$

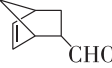
微专题 17 化学反应机理分析

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

- C **【解析】** 由图可知两种催化剂均出现四个波峰, 所以使用 I 和 II, 反应历程都分 4 步进行, A 正确; 由图可知该反应是放热反应, 所以达平衡时, 升高温度平衡向左移动, R 的浓度增大, B 正确; 由图可知 I 的各步反应中最大活化能小于 II 的各步反应中最大活化能, 所以使用 I 时反应速率更快, 反应体系更快达到平衡, C 错误; 由图可知 $\text{R} \rightarrow \text{M}$ 中使用 I 活化能较小, 反应速率较快, $\text{M} \rightarrow \text{P}$ 中使用 I 活化能较大, 反应速率较慢, 所以使用 I 时, 反应过程中 M 所能达到的最高浓度更大,

D 正确。

2. B 【解析】由催化机理可知,总反应为 $\text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{C}_5\text{H}_8 \xrightarrow{\text{催化剂}}$  ,该反应为加成反应,A 正确;结构相似、分子组成上相差一个或若干个 CH_2 原子团的有机物互为同系物,  和  结构不相似、分子组成上也不是相差若干个 CH_2 原子团,两者不互为同系物,B 错误;由催化机理可知,反应消耗了 VI 又生成了 VI,VI 是反应的催化剂,C 正确; $\text{I} + \text{VI} \longrightarrow \text{X} + \text{II}$,由 I、VI、II 的结构简式可知,X 为 H_2O ,D 正确。

3. CD 【解析】由循环图可知,反应物为 HCOOH ,生成物为 CO_2 和 H_2 ,故 A 正确。由于 $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$, H^+ 与 III 反应生成 IV, H^+ 浓度过小,此反应速率减小; $\text{I} + \text{HCOO}^-$ 反应生成 II, H^+ 浓度过大,使得甲酸电离平衡逆移, HCOO^- 浓度减小, $\text{I} + \text{HCOO}^- \longrightarrow \text{II}$ 的反应速率减小,故 B 正确。虽然 Fe 连接的原子数和种类发生了改变,但是配离子的电荷数没变,因此 Fe 元素的化合价不变,故 C 错误。由反应进程图可知 $\text{II} \rightarrow \text{III}$ 中,II 到过渡态 1 的活化能为 $45.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-31.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 77.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{IV} \rightarrow \text{I}$ 中,IV 到过渡态 2 的活化能为 $43.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-42.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 86.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,活化能越大,反应速率越慢,总反应速率是由慢反应决定的,即由 $\text{IV} \rightarrow \text{I}$ 步骤决定,故 D 错误。

高考 考什么

必备知识·关键能力·学科素养

命题角度一

- 例 1 D 【解析】由图中信息可知,进程 I 中 S 的总能量大于产物 P 的总能量,因此进程 I 是放热反应,A 不正确;进程 II 中使用了催化剂 X,但是催化剂不能改变平衡产率,因此在 I、II 两个进程中,平衡时 P 的产率相同,B 不正确;由图可知,进程 III 中由 $\text{S} \cdot \text{Y}$ 转化为 $\text{P} \cdot \text{Y}$ 的活化能高于进程 II 中由 $\text{S} \cdot \text{X}$ 转化为 $\text{P} \cdot \text{X}$ 的活化能,由于这两步反应分别是两个进程的决速步骤,因此生成 P 的速率为 $\text{III} < \text{II}$,C 不正确;由图中信息可知,进程 IV 中 S 与 Z 生成 $\text{S} \cdot \text{Z}$,然后 $\text{S} \cdot \text{Z}$ 转化为产物 $\text{P} \cdot \text{Z}$,由于 $\text{P} \cdot \text{Z}$ 没有转化为 $\text{P} + \text{Z}$,因此 Z 是该过程的反应物,没有表现出催化作用,D 正确。

迁移应用 C 【解析】图中峰值越大则活化能越大,峰值越小则活化能越小,决定总反应速率的是慢反应,活化能越大反应越慢。催化剂改变反应速率,不能改变反应的焓变,A 错误;强电解质是指在水溶液中能够完全电离的化合物,即溶于水的部分可以完全变成阴阳离子的化合物,一般是强酸、强碱和大部分盐类, HF 为弱酸,属于弱电解质,B 错误;决定总反应速率的是慢反应,活化能越大反应越慢,由图可知,对于路径 3 来说,活化能最大的为 $\text{V} \rightarrow \text{VI}$ 步骤,活化能为 $14.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$,C 正确;图中起始和终态能量均为反应物之一和生成物之一的能量,无法判断是吸热反应还是放热反应,升温平衡移动方向未知,不能判断是否有利于增大生成物产率,D 错误。

命题角度二

- 例 2 D 【解析】根据反应机理的图示知,含 N 分子发生的反应有 $\text{NO} + \cdot \text{OOH} \longrightarrow \text{NO}_2 + \cdot \text{OH}$ 、 $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HONO}$ 、 $\text{NO}_2 + \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HONO}$ 、 $\text{HONO} \longrightarrow \text{NO} + \cdot \text{OH}$,含 N 分子 NO 、 NO_2 、 HONO 中 N 元素的化合价依次为 +2 价、+4 价、+3 价,上述反应中均有元素化合价的升降,都为氧化还原反应,一定有电子转移,A 项正确;根据图示,由 NO 生成 HONO 的反应历程有 2 种,B 项正确; NO 是催化剂,增大 NO 的量, C_3H_8 的平衡转化率不变,C 项正确;无论反应历程如何,在 NO 催化下丙烷与 O_2 反应制备丙烯的总反应都为 $2\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{NO}} 2\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$,当主要发生包含 ② 的历程时,最终生成的水不变,D 项错误。

迁移应用 C 【解析】基态 Fe 原子核外有 26 个电子,其核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^2$,A 项正确;步骤 ③ 中断裂非极性键 $\text{O}-\text{O}$,形成极性键 $\text{O}-\text{Fe}(\text{IV})$,B 项正确;步骤 ④ 中 Fe、C 元素化合价发生变化,电子转移发生在 Fe 和 C 元素之间,C 项错误;根据图示,总过程的反应为 $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{s-mmO}} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$,D 项正确。

高考 精准练

精准试题·明析考向·精准训练

1. C 【解析】历程 I 是 O_3 和 O 生成 O_2 ,历程 II 是 O_3 和 O 在 Cl 为催化剂条件下生成 O_2 ,催化剂的使用并不能改变 ΔH ,A 项正确;两个历程中反应物能量相差 $(E_2 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,已知 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的相对能量为 0,则 1 mol $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键能为 $2(E_2 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B 项正确;催化剂的使用不能改变反应的平衡转化率,C 项错误;反应速率最快的一步反应,即活化能最小的一步反应,结合图像可知为历程 II 的第 2 步,D 项正确。
2. D 【解析】 NH_2OH 、 NH_3 和 H_2O 的中心原子均采取 sp^3 杂化,正电中心和负电中心均不重合,均为极性分子,故 A 项正确;反应第 2 步涉及 $\text{N}-\text{O}$ 键断裂,反应第 3 步涉及 $\text{N}-\text{H}$ 键断裂,反应第 4 步涉及 $\text{N}-\text{N}$ 键生成,故 B 项正确;催化中心的 Fe^{2+} 先失去电子被氧化为 Fe^{3+} ,后面又得到电子被还原为 Fe^{2+} ,故 C 项正确;由图像可知,1 个 NH_2NH_2 中有两个氢原子来自 NH_3 ,有两个氢原子来自 NH_2OH ,将 NH_2OH 替换为 ND_2OD ,反应得到 ND_2NH_2 和 HDO ,故 D 项错误。
3. B 【解析】 $\text{Ru}(\text{II})$ 被氧化至 $\text{Ru}(\text{III})$ 后, $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^{2+}$ 中的 Ru 带有更多的正电荷,其与 N 原子成键后,Ru 吸引电子的能力比 $\text{Ru}(\text{II})$ 中强,这种作用使得配体 NH_3 中 $\text{N}-\text{H}$ 的极性变强,更容易断裂,因此配体 NH_3 失去质子 (H^+) 的能力增强,A 正确; $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^+$ 中的 Ru 为 +2 价,当其变为 $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^{2+}$ 后,Ru 为 +3 价,2 个 $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^{2+}$ 失去 2 个质子后,每个 N 原子产生了 1 个孤电子对,Ru 仍为 +3 价,当 $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_2]^+$ 变为 M 时,N 原子的孤电子对拆为 2 个电子并转移给 Ru 1 个电子,其中 Ru 变为 +2 价,M 到合成 N_2H_4 步骤,Ru 保持 +2 价不变,B 不正确;M 转变为 $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_2-\text{NH}_2-\text{Ru}-\text{L}]^{2+}$ 时,有 $\text{N}-\text{N}$ 非极性键形成,C 正确;从整个过

程来看, 4 个 NH_3 失去了 2 个电子后生成了 1 个 N_2H_4 和 2 个 NH_4^+ , $\text{Ru}(\text{II})$ 是催化剂, 因此, 该过程的总反应式为 $4\text{NH}_3 - 2\text{e}^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{NH}_4^+$, D 正确。

4. B 【解析】该过程为部分反应历程的能量变化, 无法计算 ΔH , 故 A 错误; 慢反应决定总反应速率, 该部分反应历程中

$^*\text{CO}_2 + ^*\text{H} \longrightarrow ^*\text{HOCO}$ 的活化能最大, 反应速率最慢, 所以决速步骤为 $^*\text{CO}_2 + ^*\text{H} \longrightarrow ^*\text{HOCO}$, 故 B 正确; 由图可知, 物质从吸附在催化剂表面到过渡态 (TS1、TS2) 需要吸收能量, 故 C 错误; 该部分历程中存在极性键的断裂和形成与非极性键的断裂, 没有非极性键的形成, 故 D 错误。

综合提能 (二) 化学反应原理

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

1. (1) $\text{CuO} \quad \text{SO}_3$

(2) (i) 作催化剂 (ii) 铅室法反应中有 NO 和 NO_2 放出, 污染空气; 副产物亚硝基硫酸影响产品质量; 铅室法制硫酸的产率不高; 制得硫酸浓度相对较低 (答案合理即可)

$$(3) \text{(i) cd} \quad \text{(ii) d} \quad \text{(iii)} \frac{\alpha_c}{(1-\alpha_c) \cdot p^{\frac{1}{2}}}$$

【解析】(1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 $w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \times 5}{250} \times 100\% = 36\%$, 从开始到约 220°C , 固体质量减少量占原固体质量的比例为 $\frac{(2.5-1.6) \text{ mg}}{2.5 \text{ mg}} \times 100\% = 36\%$, 此时剩余固体为 CuSO_4 , 之后 CuSO_4 发生热分解反应, 从 TG 图像可以看出, 到约 800°C 时质量减少量为原 CuSO_4 质量的一半, 说明有固体 CuO 剩余, 在 700°C 左右有两个吸热峰, 说明有两个反应发生, 此时气体产物为 SO_2 、 SO_3 、 O_2 , 固体产物为 CuO 。

(2) (i) 根据所给的反应方程式, NO_2 在反应过程中先消耗再生成, 说明 NO_2 在反应中起催化剂的作用。

(ii) 铅室法最终被接触法代替的原因是在铅室法反应中有 NO 和 NO_2 放出, 污染空气; 同时副产物亚硝基硫酸影响产品质量; 铅室法制硫酸的产率不高; 制得硫酸浓度相对较低。

(3) (i) 根据不同转化率下的反应速率曲线可以看出, 随着温度的升高反应速率先加快后减慢, a 错误; 不同温度下平衡转化率不同, $\alpha = 0.88$ 可能是某一温度下的平衡转化率, 且 $T = 490^\circ\text{C}$ 时, α 能达到 0.92, 则该温度下平衡转化率一定不是 0.88, b 错误; 从图像可以看出随着转化率的增大, 最大反应速率不断减小, 最大反应速率对应的温度也逐渐降低, c 正确; 从图像可以看出随着转化率的增大, 最大反应速率对应的温度也逐渐降低, 这时可以根据不同转化率选择合适的反应温度以减少能源的消耗, d 正确。

(ii) 为了提高催化剂的综合性能, 科学家对催化剂进行了改良, 从图中可以看出标号为 d 的催化剂 V-K-Cs-Ce 对 SO_2 的转化率最好, 产率最佳, 故答案选 d。

(iii) 利用平衡分压代替平衡浓度计算平衡常数, 已知 O_2 的平衡分压为 p , 反应的平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2) p^{\frac{1}{2}}(\text{O}_2)}$

$$\frac{\frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{总})} p(\text{总})}{\frac{n(\text{SO}_2)}{n(\text{总})} p(\text{总}) \cdot p^{\frac{1}{2}}(\text{O}_2)} = \frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{SO}_2) \cdot p^{\frac{1}{2}}(\text{O}_2)}$$

设 SO_2 初始物质的量为 m , 则平衡时 $n(\text{SO}_3) = m\alpha_c$, $n(\text{SO}_2) = m - m\alpha_c = m(1 -$

$$\alpha_c), K_p = \frac{m\alpha_c}{m(1-\alpha_c) \cdot p^{\frac{1}{2}}} = \frac{\alpha_c}{(1-\alpha_c) \cdot p^{\frac{1}{2}}}$$

2. (1) 271

(2) 减小气体浓度, 使平衡右移, 提高 $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ 转化率 16.7

(3) 2 H_2 和 C_3H_6 都消耗 O_2

(4) 先增大后减小 反应开始时, 体系中主要发生反应 II, $c(\text{C}_3\text{H}_6)$ 逐渐增大, 随着反应进行, $p(\text{C}_3\text{H}_8)$ 减小, $p(\text{C}_3\text{H}_6)$ 增大, $v(\text{C}_3\text{H}_6)$ 减小, 体系中主要发生反应 III, $c(\text{C}_3\text{H}_6)$ 逐渐减小

【解析】(1) 由 $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可知反应中需要断裂 2 mol C—H、形成 1 mol 碳碳 π 键和 1 mol H—H, 则 $416 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 - E(\text{碳碳} \pi \text{键}) - 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 解得: $E(\text{碳碳} \pi \text{键}) = 271 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以形成 1 mol 碳碳 π 键放出的能量为 271 kJ。

(2) 达到平衡后, 通入 N_2 , 由于总压恒定为 100 kPa, 则容器容积增大, 平衡向气体体积增大的方向移动, 即向正反应方向移动, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ 的转化率增大。根据图 a, C_3H_8 的物质的量分数为 0.4 时, 其平衡转化率为 50%。假设混合气体为 1 mol, 则起始时 C_3H_8 为 0.4 mol, N_2 为 0.6 mol, 运用三段式法计算:



开始量/mol	0.4	0	0
变化量/mol	0.2	0.2	0.2
平衡量/mol	0.2	0.2	0.2

由于总压恒定为 100 kPa, 平衡时 C_3H_8 为 0.2 mol, C_3H_6 为 0.2 mol, H_2 为 0.2 mol, N_2 为 0.6 mol, 则 $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ 、

$\text{H}_2(\text{g})$ 的分压均为 $100 \text{ kPa} \times \frac{0.2 \text{ mol}}{1.2 \text{ mol}} = \frac{50}{3} \text{ kPa}$, 故 T_1 时反应

$$\text{I 的平衡常数 } K_p = \frac{\frac{50}{3} \text{ kPa} \times \frac{50}{3} \text{ kPa}}{\frac{50}{3} \text{ kPa}} \approx 16.7 \text{ kPa}$$

(3) 0~1.2 s 内 C_3H_6 的分压由 0 增大为 2.4 kPa, 则 0~1.2 s

生成 C_3H_6 的平均速率为 $\frac{2.4 \text{ kPa}}{1.2 \text{ s}} = 2 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$; 若只发生反应

I、II, C_3H_6 的分压应大于 H_2 和 H_2O 的分压, 但由图 b 知, 随着反应进行, 分压 $p(\text{H}_2\text{O}) > p(\text{C}_3\text{H}_6) > p(\text{H}_2)$, 且有 CO_2

生成, H_2 分压降低, 故体系中还发生反应: $\text{C}_3\text{H}_6 + \frac{9}{2} \text{O}_2 \longrightarrow$

$3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$, 消耗 O_2 , 因此 C_3H_8 和

O_2 的消耗速率比小于 2:1。(4) 反应开始时, 反应 II 向右进

行, $c(\text{C}_3\text{H}_6)$ 逐渐增大, 且体系中以反应 II 为主, 随着反应进行, $p(\text{C}_3\text{H}_8)$ 减小, $p(\text{C}_3\text{H}_6)$ 增大, 使得 $v(\text{C}_3\text{H}_6)$ 减小, 体系中以反应 III 为主, 因此丙烯的浓度随时间的变化趋势为先增大后减小。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

提能点 1 化学平衡图像分析、条件控制及原因解释

1. (1)能 (2)高 低 (3)ab (4)a (5)-1 a

【解析】 (1) 对于合成氨反应, 常温下, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-0.2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, 故合成氨反应在常温下能自发进行。

(2) 其他条件一定时, 升高温度, 可以提供更多的能量, 使活化分子百分数增大, 反应速率加快; 合成氨反应是放热反应, 要提高平衡转化率, 即使平衡正向移动, 应降低温度。

(3) 因为正反应为放热反应, 所以低温有利于平衡正向移动, 氨气在“冷 Ti”表面生成, 有利于提高氨的平衡产率, a 正确; 温度升高, 反应速率加快, 所以 $\text{N} \equiv \text{N}$ 在“热 Fe”表面断裂, 有利于提高合成氨反应速率, b 正确; 合成氨反应的正反应为放热反应, “热 Fe”高于体系温度, 不利于提高氨的平衡产率, c 不正确; 温度升高, 可提高合成氨反应的速率, 所以“冷 Ti”低于体系温度, 不利于提高合成氨反应速率, d 不正确。

(4) 由题图可知, 300°C 时, 复合催化剂催化时合成氨反应的反应速率比单一催化剂催化时大很多, 说明 300°C 时复合催化剂比单一催化剂效率更高, a 正确; 同温同压下, 复合催化剂能提高反应速率, 但不能使平衡发生移动, 故不能提高氨的平衡产率, b 错误; 温度过高, 复合催化剂可能会失去活性, 催化效率反而降低, c 错误。

(5) 将实验 1、3 中数据分别代入合成氨的速率方程可得: $q = k \cdot m^a \cdot n^b \cdot p^c$, $10q = k \cdot m^a \cdot n^b \cdot (0.1p)^c$, 可得 $c = -1$ 。合成氨过程中, 不断分离出氨, 即降低体系中 $c(\text{NH}_3)$, 生成物浓度降低, 有利于平衡正向移动, 但不会提高正反应速率, a 正确, c 错误; 反应的生成物氨不能使催化剂中毒, b 错误。

2. (1)①高温 ②-49 ③生成 CO 反应的 ΔS 更大, 更有利于反应正向进行 ④降温冷凝

(2) ①温度较高时, 反应速率加快, 单位时间内得到的产品更多 ②CO $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H > 0$, 温度升高, 平衡正向移动, CO 物质的量分数逐渐升高

【解析】 (1) ①直接氯化时 $\Delta H_1 = +172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S \approx 0$, 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 反应自发, 直接氯化反应在高温条件下有利于自发进行。②已知: a. $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c. $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; d. $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_4 = -566.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b = a + 2c - d 得反应 $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$, 所以 $\Delta H_2 = \Delta H_1 + 2\Delta H_3 - \Delta H_4 = -49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。③生成 CO 反应中的 ΔS 比生成 CO_2 反应中大, 所以碳氯化法中生成 CO 比生成 CO_2 更有利于 TiO_2 转化为 TiCl_4 , 更有利于反

应正向进行。④常压下 TiCl_4 的沸点为 136°C , 可用降温冷凝法将 TiCl_4 从碳氯化反应的混合体系中分离。(2) ①虽然在 200°C 平衡时 TiO_2 几乎完全转化为 TiCl_4 , 但温度较高时, 反应速率加快, 单位时间内得到的产品更多, 所以实际生产中反应温度远高于此温度。②曲线 a 代表的物质的比例随着温度升高而增大, $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H > 0$, 温度升高, 平衡正向移动, CO 物质的量分数逐渐升高, 所以曲线 a 代表的物质为 CO。

提能点 2 化学平衡相关计算

1. (1)①0.36 ②3:4 或 0.75

(2) $c_0(\text{M}) = 0.51c_0(\text{L}) = 5.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_{\text{平}}(\text{ML}) = c_{\text{平}}(\text{L}) = 0.4c_0(\text{L}) = 4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 L 守恒可知 $c_{\text{平}}(\text{ML}_2) =$

$$\frac{1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - (4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})}{2} =$$

$1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c_{\text{转}}(\text{M}) = 4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 则 M 的转化率为

$$\frac{5.0 \times 10^{-6}}{5.1 \times 10^{-6}} \times 100\% \approx 98\%$$

【解析】 (1) ① $\frac{c_0(\text{M})}{c_0(\text{L})} = a$ 时, $S(\text{ML}_2) + S(\text{ML}) + S(\text{L}) = 1$,

且 $S(\text{ML}_2) = 0.64$, $S(\text{ML}) < 0.01$, 得 $x = 0.36$; ② ML_2 相比于 ML 含有两个配体, 则 ML_2 与 ML 的浓度比应为 $S(\text{ML}_2)$

$$\text{的一半与 } S(\text{ML}) \text{ 之比, 即 } \frac{0.6 \times \frac{1}{2}}{0.4} = \frac{3}{4}。$$

2. (1)①3.0 2.25 增大

$$\text{② } \frac{p_{\text{SO}_2} - p_{\text{SO}_3}}{4} \quad 46.26 \quad \left(\frac{46.26}{35.7}\right)^2 \times 2.64$$

$$\text{(2) } \frac{p}{\frac{1-a}{5-3a} p_0 \times \left(\frac{4-3a}{5-3a} p_0\right)^3}$$

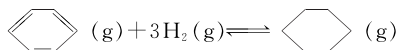
(3) 吸收 31.2 0.02 MPa

【解析】 (1) ①分解反应(I)中, FeSO_4 和 Fe_2O_3 都是固体, 平衡时生成 $\text{SO}_2(\text{g})$ 和 $\text{SO}_3(\text{g})$ 的物质的量相等, 即平衡时 SO_2 和 SO_3 的分压是相等的, 观察图像知, 660 K 达平衡时 p_{SO_3} 为 1.5 kPa , 则 p_{SO_2} 也为 1.5 kPa , 故 $p_{\text{总}} = 1.5 \text{ kPa} + 1.5 \text{ kPa} = 3.0 \text{ kPa}$, 平衡常数 $K_p(\text{I}) = p_{\text{SO}_2} \times p_{\text{SO}_3} = 1.5 \text{ kPa} \times 1.5 \text{ kPa} = 2.25 (\text{kPa})^2$ 。观察图像知, 随着温度的升高, p_{SO_3} 增大, 说明平衡正向移动, 正反应是吸热反应, 故 $K_p(\text{I})$ 随反应温度升高而增大。

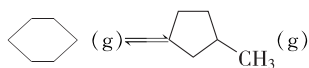
②如果只有反应(I), 则平衡时 SO_2 和 SO_3 的分压是相等的, 但由于温度升高引起平衡(II)的发生, SO_3 进一步分解为 SO_2 和 O_2 , 故 SO_2 分压增大而 SO_3 分压减小, 新增的 O_2 的分压乘以 2 恰好等于 SO_2 分压增大量或 SO_3 分压减小量。仅发生反应(I)时 SO_3 分压与 SO_2 分压相等, 即反应(II)起始时 SO_3 分压与 SO_2 分压相等, 则平衡时 $p_{\text{SO}_3} + 2p_{\text{O}_2} = p_{\text{SO}_2} - 2p_{\text{O}_2}$

即 $4p_{\text{O}_2} = p_{\text{SO}_2} - p_{\text{SO}_3}$, 因此 $p_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{SO}_2} - p_{\text{SO}_3}}{4}$ 。平衡时系统

中只有 SO_3 、 SO_2 和 O_2 三种气体,故 $p_{\text{总}} = p_{\text{SO}_3} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2}$, 结合 $p_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{SO}_2} - p_{\text{SO}_3}}{4}$ 可知 $p_{\text{SO}_2} = \frac{4p_{\text{总}} - 3p_{\text{SO}_3}}{5}$, 代入题给数据, 即得 $p_{\text{SO}_2} = 46.26 \text{ kPa}$, $p_{\text{O}_2} = 2.64 \text{ kPa}$ 。反应 II 的平衡常数 $K_p(\text{II}) = \left(\frac{46.26}{35.7}\right)^2 \times 2.64 \text{ kPa}$ 。(2) 恒压反应器中, 按照 $n(\text{H}_2) : n(\text{C}_6\text{H}_6) = 4 : 1$ 投料, 设投入的苯的物质的量为 1 mol , 发生 I、II 反应, 总压为 p_0 , 平衡时苯的转化率为 α , 环己烷转化量为 $x \text{ mol}$, 则:



起始量/mol	1	4	0
转化量/mol	α	3α	α



起始量/mol	α	0
转化量/mol	x	x

反应后平衡体系中总的物质的量为 $(1 - \alpha + 4 - 3\alpha + \alpha - x + x) \text{ mol} = (5 - 3\alpha) \text{ mol}$, 故平衡时, 苯的分压为 $\frac{1 - \alpha}{5 - 3\alpha} p_0$, H_2 的分压为 $\frac{4 - 3\alpha}{5 - 3\alpha} p_0$, 则反应 I 的 $K_p = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_{12})}{p(\text{C}_6\text{H}_6) p^3(\text{H}_2)} =$

$$\frac{p}{\frac{1 - \alpha}{5 - 3\alpha} p_0 \times \left(\frac{4 - 3\alpha}{5 - 3\alpha} p_0\right)^3} \text{。 (3) 反应平衡时, } \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \text{ 的转化率为 } 50\%, \text{ 则 } \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \text{ 的变化量为 } 0.5 \text{ mol, } \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \text{ 的平衡量也是 } 0.5 \text{ mol, 设反应 I 生成 } x \text{ mol CO, 反应 II 消耗 } y \text{ mol CO, 可得 } \begin{cases} x \text{ mol} - y \text{ mol} = 0.1 \text{ mol} \\ x \text{ mol} + y \text{ mol} = 0.5 \text{ mol} \end{cases} \text{, 解得 } x = 0.3, y = 0.2, \text{ 此时整个体系吸收的热量为 } (131.4 \times 0.3 - 41.1 \times 0.2) \text{ kJ} = 31.2 \text{ kJ; 平衡时 } \text{H}_2 \text{ 的物质的量为 } 0.5 \text{ mol, CO 的物质的量为 } 0.1 \text{ mol, CO}_2 \text{ 的物质的量为 } 0.2 \text{ mol, } \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \text{ 的物质的量为 } 0.5 \text{ mol, 则平衡时气体的总物质的量为 } 0.5 \text{ mol} + 0.1 \text{ mol} + 0.2 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} = 1.3 \text{ mol, 在同温同体积条件下, 气体的总压之比等于气体的总物质的量之比, 则平衡体系的总压为 } 0.2 \text{ MPa} \times \frac{1.3 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 0.26 \text{ MPa, 反应 I 的平衡常数 } K_p =$$

$$\frac{0.1 \text{ mol}}{1.3 \text{ mol}} \times 0.26 \text{ MPa} \times \frac{0.5 \text{ mol}}{1.3 \text{ mol}} \times 0.26 \text{ MPa} \times \frac{0.5 \text{ mol}}{1.3 \text{ mol}} \times 0.26 \text{ MPa} = 0.02 \text{ MPa} \text{。}$$

模型构建与素养提升——化学反应原理

【思维模型构建】

(1) +128 (2) 3 3 (3) 6 10 (4) $p_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$ (5) 两反应断裂和形成的化学键相同, 反应热 ΔH 近似相等 (6) a

【解析】(1) 由 $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ 和 $\text{C}_{40}\text{H}_{18}$ 的结构和反应历程可以看出, $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ 中断裂了 2 个碳氢键, 得到 $\text{C}_{40}\text{H}_{18}$ 时形成了 1 个碳碳键, 所以 $\text{C}_{40}\text{H}_{20}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_{40}\text{H}_{18}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = 431.0 \text{ kJ} \cdot$

$\text{mol}^{-1} \times 2 - 298.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 436.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 由反应历程可知, 包含 3 个基元反应, 分别为 $\text{C}_{40}\text{H}_{20} + \text{H} \cdot \rightleftharpoons \dot{\text{C}}_{40}\text{H}_{19} + \text{H}_2$, $\dot{\text{C}}_{40}\text{H}_{19} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \dot{\text{C}}_{40}\text{H}'_{19} + \text{H}_2$, $\dot{\text{C}}_{40}\text{H}'_{19} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{40}\text{H}_{18} + \text{H} \cdot + \text{H}_2$, 其中第 3 个反应的活化能最大, 反应速率最慢。(3) 由 $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ 的结构分析, 可知其中含有 1 个五元环和 10 个六元环, 由 $\text{C}_{40}\text{H}_{18}$ 的结构分析, 每脱两个氢原子形成一个五元环, 六元环数目保持不变, 依次类推, $\text{C}_{40}\text{H}_{10}$ 比 $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ 少 10 个 H, 则比 $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ 中的五元环多 5 个, 即 $\text{C}_{40}\text{H}_{10}$ 总共含有 6 个五元环和 10 个六元环。(4) 1200 K 时, 假定体系内只有反应 $\text{C}_{40}\text{H}_{12}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_{40}\text{H}_{10}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 发生, 反应过程中压强恒定为 p_0 (即 $\text{C}_{40}\text{H}_{12}$ 的初始压强), 平衡转化率为 α , 设 $\text{C}_{40}\text{H}_{12}$ 的起始量为 1 mol , 列出三段式:



起始量/mol	1	0	0
变化量/mol	α	α	α
平衡量/mol	$1 - \alpha$	α	α

$$\text{则 } p(\text{C}_{40}\text{H}_{12}) = p_0 \times \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, p(\text{C}_{40}\text{H}_{10}) = p_0 \times \frac{\alpha}{1 + \alpha}, p(\text{H}_2) = p_0 \times \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \text{ 该反应的平衡常数 } K_p = \frac{p_0 \times \frac{\alpha}{1 + \alpha} \times p_0 \times \frac{\alpha}{1 + \alpha}}{p_0 \times \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} =$$

$$p_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \text{。 (5) 图中两条线几乎平行, 说明斜率几乎相等, 根据}$$

$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + c$, R 为理想气体常数, c 为截距可知, 两反应的焓变几乎相等, 这是因为在两反应过程中, 断裂和形成的化学键相同。(6) 由反应历程可知, 该反应为吸热反应, 升温, 平衡正向移动, 提高反应物的平衡转化率, 反应速率也加快, a 符合题意; 由化学方程式可知, 该正反应为气体分子数增大的反应, 加压, 平衡逆向移动, 降低反应物的平衡转化率, b 不符合题意; 加入催化剂, 平衡不移动, 不能提高反应物的平衡转化率, c 不符合题意。

【核心素养提升】

(1) -45 (2) (ii) N_2 分子中 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键能很高, 解离为 N 原子所需能量最多 (3) $\frac{7.8 \times 287^3 \times 10^{-30} \times N_A}{56}$

(4) ① $p_1 < p_2 < p_3$ 合成氨为气体分子数减少的反应, 相同温度下, 压强越大, 产物氨的平衡产率越高, 摩尔分数越大 ② 丁

$$\textcircled{3} 33.3\% \quad \frac{\sqrt{3}}{36}$$

【解析】(1) 由图可知, $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H =$ 反应物断键吸收的能量 - 生成物成键释放的能量 $= (473 + 654) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (339 + 397 + 436) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 由图甲可知: $\frac{1}{2} \text{ mol } \text{N}_2(\text{g})$ 变成 $\text{N}(\text{g})$ 吸收能量为 473 kJ, $\frac{3}{2} \text{ mol } \text{H}_2(\text{g})$ 变成 $\text{H}(\text{g})$ 吸收能量为 654 kJ, $\text{N} \equiv \text{N}$ 键能为

946 kJ · mol⁻¹, H—H 的键能为 436 kJ · mol⁻¹, 断开 N≡N 所需能量高, 速率最慢, 对应为图乙中的步骤(Ⅱ)。

(3) 假设 α-Fe 晶胞中含有 Fe 的原子数为 x, 则有

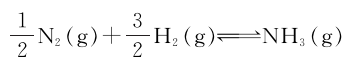
$$\frac{56x}{N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 7.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{解得 } x =$$

$$\frac{7.8 \times 287^3 \times 10^{-30} \times N_A}{56}。$$

(4) ①由图丙可知, 在温度相同时, 压强从 p₁ 到 p₃, 反应达平衡时氨的摩尔分数增大。该正反应方向气体的分子数减小, 增大压强, 平衡正向移动, 氨的摩尔分数增大, 故有 p₁ < p₂ < p₃。

②由图丙及图丁可知, 在温度相同、压强相同时, 图丁所示的氨的摩尔分数更低。该正反应方向气体分子数减小, 恒压通入 Ar, 相当于减小各组分浓度, 各组分分压减小, 平衡逆向移动, 氨的摩尔分数降低, 故图丁的进料组成中含有惰性气体 Ar。

③假设起始时 n(N₂) = 0.25 mol, n(H₂) = 0.75 mol, 列三段式:



起始/mol	0.25	0.75	0
转化/mol	x	3x	2x
平衡/mol	0.25-x	0.75-3x	2x

$$\frac{2x}{0.25-x+0.75-3x+2x} = 0.20, \text{解得 } x = \frac{1}{12}, \text{氮气的转化率}$$

$$\alpha = \frac{\frac{1}{12} \text{ mol}}{0.25 \text{ mol}} \times 100\% \approx 33.3\%。p(\text{NH}_3) = \frac{\frac{1}{6} \text{ mol}}{\frac{5}{6} \text{ mol}} \times 20 \text{ MPa} =$$

$$4 \text{ MPa}, p(\text{N}_2) = \frac{\frac{1}{6} \text{ mol}}{\frac{5}{6} \text{ mol}} \times 20 \text{ MPa} = 4 \text{ MPa}, p(\text{H}_2) = \frac{\frac{1}{2} \text{ mol}}{\frac{5}{6} \text{ mol}} \times$$

$$20 \text{ MPa} = 12 \text{ MPa}, K_p = \frac{p(\text{NH}_3)}{p^{\frac{1}{2}}(\text{N}_2) p^{\frac{3}{2}}(\text{H}_2)} =$$

$$\frac{4 \text{ MPa}}{(4 \text{ MPa})^{\frac{1}{2}} \times (12 \text{ MPa})^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{3}}{36} \text{ MPa}^{-1}。$$

专题八 水溶液中的离子反应与平衡

微专题 18 水溶液中的三大平衡

高考 怎么考

基础性·综合性·应用性·创新性

1. B 【解析】纯碱溶液因碳酸根离子水解显碱性, 升温促进水解反应正向进行, 油脂在碱性条件下能水解生成易溶于水的高级脂肪酸盐和甘油, 故可用热的纯碱溶液去除油脂, A 不符合题意; 重油在高温、高压和催化剂作用下发生裂化或裂解反应生成小分子烃, 与水解反应无关, B 符合题意; 蛋白质在酶的作用下可以发生水解反应生成氨基酸, C 不符合题意; Fe³⁺ 能发生水解反应生成 Fe(OH)₃, 加热能增大 Fe³⁺ 的水解程度, D 不符合题意。

2. B 【解析】常温下溶液 I 的 pH=7.0, 则溶液 I 中 c(H⁺) = c(OH⁻) = 1 × 10⁻⁷ mol · L⁻¹, c(H⁺) < c(OH⁻) + c(A⁻), A 错误; 常温下溶液 II 的 pH=1.0, 溶液中 c(H⁺) = 0.1 mol · L⁻¹, K_a = $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, c_总(HA) = c(HA) + c(A⁻), 则 $\frac{0.1c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA}) - c(\text{A}^-)} = 1.0 \times 10^{-3}$, 解得 $\frac{c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA})} = \frac{1}{101}$, B 正确; 根据题意, 未电离的 HA 可自由穿过隔膜, 故溶液 I 和 II 中的 c(HA) 相等, C 错误; 常温下溶液 I 的 pH=7.0, 溶液 I 中 c(H⁺) = 1 × 10⁻⁷ mol · L⁻¹, K_a = $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, c_总(HA) = c(HA) + c(A⁻), $\frac{10^{-7}[c_{\text{总}}(\text{HA}) - c(\text{HA})]}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, 溶液 I 中 c_总(HA) = (10⁴ + 1)c(HA), 溶液 II 的 pH=1.0, 溶液 II 中 c(H⁺) = 0.1 mol · L⁻¹, K_a = $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, c_总(HA) =

$$c(\text{HA}) + c(\text{A}^-), \frac{0.1[c_{\text{总}}(\text{HA}) - c(\text{HA})]}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}, \text{溶液}$$

II 中 c_总(HA) = 1.01c(HA), 未电离的 HA 可自由穿过隔膜, 故溶液 I 和 II 中的 c(HA) 相等, 溶液 I 和 II 中 c_总(HA) 之比为 [(10⁴ + 1)c(HA)] : [1.01c(HA)] = (10⁴ + 1) : 1.01 ≈ 10⁴, D 错误。

3. A 【解析】K_w = c(H⁺)c(OH⁻), 随着温度的升高, K_w 增大, a 点、c 点的 pH 相同, 即氢离子浓度相同, 但是 c(OH⁻) 不同, c 点的 K_w 大, 所以 a 点溶液的 c(OH⁻) 比 c 点溶液的小, A 正确; 碳酸氢钠溶液中存在电离平衡和水解平衡, 根据图示可知, 碳酸氢钠溶液显碱性, 水解程度大于电离程度, K_h = $\frac{K_w}{K_{a1}} > K_{a2}$, 所以 K_w > K_{a1}(H₂CO₃) · K_{a2}(H₂CO₃), B 错误; b 点溶液显碱性, 溶液中存在电荷守恒: c(Na⁺) + c(H⁺) = c(HCO₃⁻) + 2c(CO₃²⁻) + c(OH⁻), 由于 c(H⁺) < c(OH⁻), 所以 c(Na⁺) > c(HCO₃⁻) + 2c(CO₃²⁻), C 错误; 碳酸氢钠溶液中存在电离和水解 2 个过程, 而电离和水解均为吸热过程, 升高温度, 促进了电离和水解的两个过程, D 错误。

4. (1) BD (2) x + $\frac{1}{2}$ y + $\frac{1}{2}$ z 当溶液 pH = 9.00 时,

$$\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} > 10^4, \text{因此可忽略溶液中 } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{即 } c(\text{HCrO}_4^-) +$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{反应(Ⅱ)的平衡常数 } K_2 =$$

$$\frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = \frac{10^{-9} \times c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = 3.3 \times 10^{-7}, \text{联立两}$$

$$\text{个方程可得 } c(\text{HCrO}_4^-) \approx 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【解析】(1) K₂Cr₂O₇ 溶液中存在平衡: (Ⅰ) Cr₂O₇²⁻(aq) + H₂O(l) ⇌ 2HCrO₄⁻(aq)、(Ⅱ) HCrO₄⁻(aq) ⇌ CrO₄²⁻(aq) +

$H^+(aq)$ 。向溶液中加入少量硫酸,溶液中 $c(H^+)$ 增大,(ii) 平衡逆向移动,根据勒夏特列原理可知,平衡移动只是减弱改变量,平衡后,溶液中 $c(H^+)$ 依然增大,因此溶液的 pH 将减小,故 A 错误;加水稀释过程中,根据“越稀越水解”“越稀越电离”可知,(i) 和 (ii) 的平衡都正向移动,两个平衡的正反应都是离子数增大的反应,因此稀释后,溶液中离子总数将增大,故 B 正确;加入少量 NaOH 溶液,反应(ii) 的平衡正向移动,溶液中 $c(HCrO_4^-)$ 将减小,反应(i) 的平衡将正向移动,故 C 错误;反应(i) 的平衡常数 $K_1 = \frac{c^2(HCrO_4^-)}{c(Cr_2O_7^{2-})}$,平衡常数只与温度和反应本身有关,因此加入少量 $K_2Cr_2O_7$ 固体,平衡时 $\frac{c^2(HCrO_4^-)}{c(Cr_2O_7^{2-})}$ 不变,故 D 正确。(2) $0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$ 溶液中,Cr 原子的总浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,当溶液 pH=9.00 时,溶液中 Cr 原子总浓度为 $2c(Cr_2O_7^{2-}) + c(HCrO_4^-) + c(CrO_4^{2-}) = 0.20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $HCrO_4^-$ 与 CrO_4^{2-} 的平衡浓度分别为 $x \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 、 $y \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 、 $z \text{ mol} \cdot L^{-1}$,因此 $x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z = 0.10$;由题图可知,当溶液 pH=9.00 时, $\frac{c(CrO_4^{2-})}{c(Cr_2O_7^{2-})} > 10^4$,因此可忽略溶液中的 $Cr_2O_7^{2-}$,即 $c(HCrO_4^-) + c(CrO_4^{2-}) = 0.20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,反应(ii) 的平衡常数 $K_2 = \frac{c(H^+) \times c(CrO_4^{2-})}{c(HCrO_4^-)} = \frac{10^{-9} \times c(CrO_4^{2-})}{c(HCrO_4^-)} = 3.3 \times 10^{-7}$,联立两个方程可得 $c(HCrO_4^-) \approx 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。

高考 考什么

必备知识·关键能力·学科素养

命题角度一

例 1 C 【解析】 醋酸的酸性大于苯酚,则醋酸根离子的水解程度较小,则相同温度下,等 pH 的 C_6H_5ONa 和 CH_3COONa 溶液中 $c(C_6H_5O^-) < c(CH_3COO^-)$,A 错误; C_6H_5ONa 溶液中, $C_6H_5O^-$ 水解产生氢氧根离子,升温促进 $C_6H_5O^-$ 的水解和水的电离,氢氧根离子的浓度增大,氢离子浓度可能减小,pH 可能变大,而氢氧化钠溶液中存在水的电离平衡,升温 pH 减小,B 错误;当 pH=10.00 时, $c(H^+) = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(C_6H_5O^-)}{c(C_6H_5OH)} = \frac{1.0 \times 10^{-10} \times c(C_6H_5O^-)}{c(C_6H_5OH)}$,故 $c(C_6H_5O^-) = c(C_6H_5OH)$,C 正确; C_6H_5ONa 中的 $C_6H_5O^-$ 可以水解, C_6H_5OH 溶液中加少量 C_6H_5ONa 会促进水的电离,D 错误。

迁移应用 C 【解析】 反应①的反应物和反应②的生成物不相同,不是可逆反应,故 A 错误;氨水中存在电荷守恒 $c(NH_4^+) + c(H^+) = c(OH^-)$,故 B 错误;反应①+②可得反应 $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$ 的 $K = K_1K_2 = \frac{c(NH_4^+)c(OH^-)}{c(NH_3)}$,即 $c(OH^-) = \frac{K_1K_2c(NH_3)}{c(NH_4^+)}$,又根据电荷守恒 $c(NH_4^+) + c(H^+) = c(OH^-)$ 以及 $c(H^+) = \frac{K_w}{c(OH^-)}$,故可得 $c(OH^-) = \sqrt{K_1K_2x + K_w} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,故 C 正确;溶

液呈中性,则 $c(H^+) = c(OH^-)$,根据电荷守恒 $c(NH_4^+) + c(H^+) = c(OH^-) + 2c(SO_4^{2-})$,则 $c(NH_4^+) = 2c(SO_4^{2-})$,故 D 错误。

命题角度二

例 2 C 【解析】 HA 是弱酸: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, $K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$,MA 是难溶电解质: $MA(s) \rightleftharpoons M^+(aq) + A^-(aq)$, $K_{sp} = c(M^+) \cdot c(A^-)$,MA 溶液中有元素质量守恒: $c(M^+) = c(A^-) + c(HA)$, $K_a = \frac{c(H^+) \cdot \frac{K_{sp}}{c(M^+)}}{c(M^+) - \frac{K_{sp}}{c(M^+)}} = \frac{c(H^+) \cdot K_{sp}}{c^2(M^+) - K_{sp}}$, $c^2(M^+) = \frac{c(H^+) \cdot K_{sp}}{K_a} + K_{sp}$, $c^2(M^+) \sim c(H^+)$ 为线性关系。pH=4 时, $c(H^+) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,此时 $c^2(M^+) = 7.5 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot L^{-1})^2$,所以 $c(M^+) < 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,A 项正确;实线沿 H^+ 浓度减小方向延伸,当 $c(H^+) = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 时, $K_{sp} = c^2(M^+) = 5.0 \times 10^{-8}$,B 项正确; $c(H^+) = 20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 时, $c^2(M^+) = 10.0 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot L^{-1})^2$,代入线性方程得 $10.0 \times 10^{-8} = \frac{20 \times 10^{-5} \times 5.0 \times 10^{-8}}{K_a} + 5.0 \times 10^{-8}$,解得 $K_a = 2.0 \times 10^{-4}$,D 项正确;MA 溶液呈碱性,若溶液 pH=7,需要加入酸,①若加入 HA, pH=7 时 $c(M^+) = c(A^-)$,与题设要求的元素质量守恒 $c(M^+) = c(A^-) + c(HA)$ 相矛盾,不能得到 $c^2(M^+) \sim c(H^+)$ 为线性关系,则不可能加入 HA,②若加入其他酸 HB (如盐酸、硫酸等),则电荷守恒不成立,C 项错误。

迁移应用 C 【解析】 $2AgX(s) + Na_2A(aq) \rightleftharpoons Ag_2A(s) + 2NaX(aq)$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(X^-)}{c(A^{2-})} = \frac{c^2(Ag^+) \cdot c^2(X^-)}{c^2(Ag^+) \cdot c(A^{2-})} = \frac{K_{sp}^2(AgX)}{K_{sp}(Ag_2A)} = \frac{(1.8 \times 10^{-8})^2}{K_{sp}(Ag_2A)} = 1.62 \times 10^{-6}$,可得 $K_{sp}(Ag_2A) = 2 \times 10^{-10}$ 。a 点时加入 HX 溶液 10 mL,得到等物质的量的 $NaHA$ 、 Na_2A 、 NaX 的混合溶液,此时溶液中 $c(A^{2-}) \approx c(X^-) = \frac{0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 10 \times 10^{-3} \text{ L}}{30 \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{2}{3} \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,由 $K_{sp}(AgX) = 1.8 \times 10^{-8}$ 得,开始生成 AgX 沉淀时 $c(Ag^+) = \frac{1.8 \times 10^{-8}}{\frac{2}{3} \times 10^{-2}} \text{ mol} \cdot L^{-1} = 2.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,由 $K_{sp}(Ag_2A) = 2 \times 10^{-10}$ 得,开始生成 Ag_2A 沉淀时 $c(Ag^+) = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-10}}{\frac{2}{3} \times 10^{-2}}} \text{ mol} \cdot L^{-1} = \sqrt{3} \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,因为 $2.7 \times 10^{-6} < \sqrt{3} \times 10^{-4}$,所以 a 点溶液中滴加 $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} AgNO_3$ 溶液时先产生 AgX 沉淀,A 正确;结合 A 项分析可知,a 点溶液中的 $c(NaHA)$ 和 $c(Na_2A)$ 相等, HA^- 的电离常数 $K_{a2} = 6 \times 10^{-5}$, HA^- 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-2}} = 2.5 \times 10^{-13}$,可得 HA^- 的电离程度远大于其水解程度, A^{2-} 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{6 \times 10^{-5}} \approx$

1. 67×10^{-10} , 可知 HA^- 的电离常数远大于 A^{2-} 的水解常数, 所以 a 点溶液显酸性, B 正确; 由 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$ 和 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ 可知 $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})}$, 则 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{c^2(\text{H}^+)} = \frac{4 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{-5}}{(1 \times 10^{-4})^2} = 240$, C 错误; c 点加入 30 mL 强酸 HX 溶液, 此时溶液中 $c(\text{Na}^+) : c(\text{X}^-) = 4 : 3$, 即 $c(\text{Na}^+) = \frac{4}{3}c(\text{X}^-)$, 将其代入电荷守恒式: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{X}^-)$, 得 $\frac{4}{3}c(\text{X}^-) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{X}^-)$, 整理得 $c(\text{X}^-) + 3c(\text{H}^+) = 3c(\text{OH}^-) + 3c(\text{HA}^-) + 6c(\text{A}^{2-})$, 因为 c 点溶液显酸性(a 点时已显酸性), $3c(\text{H}^+) > 3c(\text{OH}^-)$, 所以 $c(\text{X}^-) < 3c(\text{HA}^-) + 6c(\text{A}^{2-})$, D 正确。

高考 精准练

1. C 【解析】 NaHSO_3 溶液呈酸性, 说明溶液中 HSO_3^- 电离程度大于水解程度, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, NaHCO_3 溶液呈碱性, 说明 HCO_3^- 水解程度大于电离程度, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, A 错误; 由溶液呈电中性有电荷守恒关系: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HRO}_3^-) + 2c(\text{RO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, B 错误; 根据化学式 NaHRO_3 得元素质量守恒关系: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HRO}_3^-) + c(\text{RO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{RO}_3)$, 由溶液呈电中性有电荷守恒关系: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HRO}_3^-) + 2c(\text{RO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 联立两式可得 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{RO}_3) = c(\text{RO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, C 正确; 同浓度的两溶液, $c(\text{Na}^+)$ 相等, $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{HSO}_3^-)$, $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{CO}_3^{2-})$, D 错误。

2. D 【解析】柠檬酸的 $\text{p}K_{a3} = 6.39$, 柠檬酸三钠的 $K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{10^{-14}}{10^{-6.39}} = 10^{-7.61}$, a 点为柠檬酸三钠溶液, $c(\text{OH}^-) \approx \sqrt{c_0 K_{h1}} \approx 10^{-4.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) \approx 10^{-9.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中 $c(\text{H}^+)$ 数量级为 10^{-10} , A 正确; b 点为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{Na}_2$ 和 NaCl 的混合溶液, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ 的电离平衡常数 $K_{a3} = 10^{-6.39}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ 的水解平衡常数 $K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.77}} = 10^{-9.23}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ 的电离程度大于其水解程度, 溶液显酸性, B 正确; c 点为 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7\text{Na}$ 和 NaCl 的混合溶液, 二者的物质的量之比为 1:2, 溶液满足 $c(\text{Cl}^-) = 2[c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) + c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}) + c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-) + c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)]$, 则 $c(\text{Cl}^-) > 2[c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) + c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}) + c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)]$, C 正确; 由题意可得, $K_{a2} \cdot K_{a3} = \frac{c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)} \cdot \frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-})} = 10^{-4.77} \times 10^{-6.39}$, 则 $\frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)} = 10^{-11.16}$, pH = 5.58 时, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-5.58} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c^2(\text{H}^+) = 10^{-11.16} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$, 故 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) = c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)$, 由 $K_{a2} = \frac{c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)} = 10^{-4.77}$, pH = 5.58 时 $\frac{c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-})}{c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)} =$

$10^{0.81} > 1$ 故 $c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}) > c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)$, 则溶液满足: $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) = c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-) < c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-})$, D 错误。

3. D 【解析】 NaHC_2O_4 溶液显酸性, 被氢氧化钠溶液滴定到终点时生成显碱性的草酸钠溶液, 为了减小实验误差要选用在碱性范围内变色的指示剂, 因此, 实验 I 可选用酚酞作指示剂, 指示反应终点, 故 A 错误; 实验 I 中 $V(\text{NaOH}) = 10 \text{ mL}$ 时, 溶质是 NaHC_2O_4 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 且两者物质的量浓度相等, $K_{a2} = 5.4 \times 10^{-5} > K_{h1} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.4 \times 10^{-5}}$, 则草酸氢根离子的电离程度大于草酸根离子的水解程度, 因此存在 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, 故 B 错误; 实验 II 中, 由于开始滴加的氯化钙量较少而 NaHC_2O_4 过量, 因此该反应在初始阶段发生的是 $2\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 该反应的平衡常数为 $K = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c(\text{Ca}^{2+})c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)c(\text{H}^+)c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{Ca}^{2+})c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}K_{sp}} = \frac{5.4 \times 10^{-5}}{5.4 \times 10^{-2} \times 2.4 \times 10^{-9}} = \frac{1}{2.4} \times 10^6 \approx 4.2 \times 10^5$, 因为平衡常数很大, 说明反应能够完全进行, 当 NaHC_2O_4 完全消耗后, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 再和 CaCl_2 发生反应 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{H}^+$, 该反应的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})c(\text{H}^+)c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)c(\text{Ca}^{2+})c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{sp}} = \frac{5.4 \times 10^{-2} \times 5.4 \times 10^{-5}}{2.4 \times 10^{-9}} = 1.215 \times 10^3$, 反应进行程度比较大, 故 C 错误; 实验 II 中 $V(\text{CaCl}_2) = 80 \text{ mL}$ 时, 多余的 Ca^{2+} 会促进第二个反应正向趋于完全, 溶液中的钙离子浓度为 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (0.080 \text{ L} - 0.020 \text{ L})}{0.10 \text{ L}} = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{2.4 \times 10^{-9}}{0.06} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 D 正确。
4. D 【解析】污水中含有铜离子、铁离子、锌离子、铝离子, 首先加入石灰乳, 调 pH = 4 除掉铁离子和部分铝离子, 过滤后, 加入硫化钠溶液除去其中的铜离子和锌离子, 再次过滤后即可达到除去其中的杂质, 以此解题。根据分析可知氢氧化铁在 pH = 1.9 时开始沉淀, 在 pH = 3.2 时完全沉淀, 氢氧化铝在 pH = 3.5 时开始沉淀, 在 pH = 4.6 时完全沉淀, 当 pH = 4 时, 氢氧化铁完全沉淀, 氢氧化铝部分沉淀, 即“沉渣 I”中含有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, A 正确; 硫化钠溶液中的硫离子可以水解, 产生氢氧根离子, 使溶液显碱性, 其第一步水解的方程式为 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$, B 正确; 当铜离子和锌离子完全沉淀时, 则硫化铜和硫化锌都达到了沉淀溶解平衡, 则 $\frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{sp}(\text{CuS})}{K_{sp}(\text{ZnS})} = \frac{6.4 \times 10^{-36}}{1.6 \times 10^{-24}} = 4.0 \times 10^{-12}$, C 正确; 污水经过处理后其中含有较多的钙离子, 故“出水”应该经过阳离子交换树脂软化处理, 达到工业冷却

循环用水的标准后,才能使用,D 错误。

微专题 19 电解质溶液图像分析

高考 怎么考

基础性·综合性·应用性·创新性

1. C 【解析】从图中可以看出 $\text{Fe}(\text{III})$ 主要与 L^{2-} 进行络合, $\text{pH}=1$ 时, Fe^{3+} 与 $[\text{FeL}]^+$ 的分布系数均为 0.5, 则 $c([\text{FeL}]^+) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} < 7.46$ 时富含 L 的物种主要为 H_2L , 则 $c(\text{H}_2\text{L}) \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时电离出的 HL^- 较少, 根据 H_2L 的一级电离常数, 此时溶液中 $c(\text{HL}^-) \approx 5.0 \times 10^{-9.46} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 K_w 可知 $c(\text{OH}^-) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此这四种离子的浓度大小为 $c(\text{H}_2\text{L}) > c([\text{FeL}]^+) > c(\text{HL}^-) > c(\text{OH}^-)$, A 错误; pH 在 9.5~10.5 之间, $c([\text{FeL}_3]^{3-}) = c([\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HL}^-)}{c(\text{H}_2\text{L})}$ 可得, $10^{2.04} < \frac{c(\text{HL}^-)}{c(\text{H}_2\text{L})} < 10^{3.04}$, 即 $c(\text{HL}^-) > c(\text{H}_2\text{L})$, 由 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)}$ 可得, $10^{-2.9} < \frac{c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)} < 10^{-1.9}$, 即 $c(\text{HL}^-) > c(\text{L}^{2-})$, 结合 $c_0(\text{H}_2\text{L}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则含 L 的物种主要是 HL^- , B 错误; 该反应的平衡常数 $K = \frac{c([\text{FeL}_2]^-)}{c([\text{FeL}]^+)c(\text{L}^{2-})}$, 当 $[\text{FeL}_2]^-$ 与 $[\text{FeL}]^+$ 分布系数相等时, $\text{pH}=4$, $c([\text{FeL}]^+) = c([\text{FeL}_2]^-)$, 可将 K 简化为 $K = \frac{1}{c(\text{L}^{2-})}$, 由 $K_{a1}K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HL}^-)}{c(\text{H}_2\text{L})} \times \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{L}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{L})}$, 则 $c(\text{L}^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}c(\text{H}_2\text{L})}{c^2(\text{H}^+)}$, 此时体系的 $\text{pH}=4 < \text{p}K_{a1}$, 溶液中富含 L 的物种主要是 H_2L , 则 $c(\text{H}_2\text{L}) \approx 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 将其代入可以计算溶液中 $c(\text{L}^{2-}) \approx 5.0 \times 10^{-14.86} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则该络合反应的平衡常数 $K \approx 2 \times 10^{13.86}$, 即 $\lg K \approx \lg 2 + \lg 10^{13.86} \approx 14$, C 正确; 根据图像, $\text{pH}=10$ 时溶液中主要的含 Fe 物种为 $[\text{FeL}_3]^{3-}$ 和 $[\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}$, 其分布系数均为 0.5, $c([\text{FeL}_3]^{3-}) = c([\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时形成 $[\text{FeL}_3]^{3-}$ 消耗了 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L^{2-} , 形成 $[\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}$ 消耗了 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L^{2-} , 共消耗了 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L^{2-} , 即参与配位的 $c(\text{L}^{2-}) \approx 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。
2. D 【解析】已知 H_2S 始终饱和的溶液中 $c(\text{H}_2\text{S})=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着 pH 的增大, 碱性增强, HS^- 和 S^{2-} 浓度逐渐增大, 则有一 $\lg c(\text{HS}^-)$ 和 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 随着 pH 增大而减小, 由 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})}$ 可知, $-\lg K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = -\lg c(\text{H}^+) + [-\lg c(\text{HS}^-)] + \lg 0.1 = \text{pH} + [-\lg c(\text{HS}^-)] - 1$, 当 pH 增加 1 时, $-\lg c(\text{HS}^-)$ 减小 1, 由点 (1.6, 6.5) 和点 (4.2, 3.9) 可知④代表 HS^- , 则③代表 S^{2-} ; 随 pH 增大, Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度逐渐减小, 则 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 和 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$ 随着 pH 增大而增大, 由 $K_{sp}(\text{NiS}) > K_{sp}(\text{CdS})$ 可知, 当 $c(\text{S}^{2-})$ 相同时, $c(\text{Ni}^{2+}) > c(\text{Cd}^{2+})$, 则 $-\lg c(\text{Ni}^{2+}) < -\lg c(\text{Cd}^{2+})$, 由此可知①代表 Cd^{2+} 、②代表 Ni^{2+} , 据此分析结合图像各点数据进行

解题。由分析可知, ①代表 Cd^{2+} 、③代表 S^{2-} , 由图示曲线①③交点可知, 此时 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则有 $K_{sp}(\text{CdS}) = c(\text{Cd}^{2+})c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \times 10^{-13} = 10^{-26}$, A 错误; 由分析可知, ③为 pH 与 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 的关系曲线, B 错误; 由分析可知, 曲线④代表 HS^- , 由图示曲线④两点坐标可知, 当 $c(\text{H}^+) = 10^{-1.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{HS}^-) = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-1.6} \times 10^{-6.5}}{0.1} = 10^{-7.1}$, 或当 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{HS}^-) = 10^{-3.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-4.2} \times 10^{-3.9}}{0.1} = 10^{-7.1}$, C 错误; 已知 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \times \frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}$, 由曲线③两点坐标可知, 当 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当 $c(\text{H}^+) = 10^{-6.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{S}^{2-}) = 10^{-9.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故有 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{(10^{-4.9})^2 \times 10^{-13}}{0.1} = \frac{(10^{-6.8})^2 \times 10^{-9.2}}{0.1} = 10^{-21.8}$, 结合 C 项分析可知, $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7.1}$ 故有 $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14.7}$, D 正确。

3. C 【解析】向浓度相等的 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 混合溶液中滴加 AgNO_3 溶液, 根据三种沉淀的溶度积常数, 三种离子沉淀的先后顺序为 I^- 、 Br^- 、 Cl^- , 根据关系曲线可知, 当滴入 4.50 mL 硝酸银溶液时, Cl^- 恰好沉淀完全, 此时共消耗硝酸银的物质的量为 $4.50 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 所以 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的物质的量均为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 图中前 2 个突跃点, 对应的 $V(\text{AgNO}_3)$ 分别为 1.5 mL 和 3.0 mL。 $K_{sp}(\text{AgI})$ 最小, 可知 I^- 先沉淀, AgI 沉淀是黄色的, 所以 a 点有黄色沉淀生成, A 错误; 原溶液中 I^- 的物质的量为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 则 I^- 的浓度为 $\frac{1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.015 \text{ L}} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; 当 Br^- 沉淀完全时, 溶液中的 $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} = \frac{5.4 \times 10^{-13}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}^-) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{15 \text{ mL}}{15 \text{ mL} + 3 \text{ mL}} \approx 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 5.4 \times 10^{-8} \times 8.3 \times 10^{-3} \approx 4.5 \times 10^{-10} > K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, 则已经有部分 Cl^- 沉淀, C 正确; b 点加入了过量的硝酸银溶液, Ag^+ 浓度最大, 则 b 点各离子浓度为 $c(\text{Ag}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{Br}^-) > c(\text{I}^-)$, D 错误。

4. D 【解析】硫酸是强酸, 溶液 pH 变化, 溶液中硫酸根离子浓度几乎不变, 则含硫酸镱(s)的硫酸钠溶液中镱离子的浓度几乎不变, pH 相同时, 溶液中硫酸根离子浓度越大, 镱离子浓度越小, 所以曲线①代表含硫酸镱(s)的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液的变化曲线, 曲线②代表含硫酸镱(s)的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液的变化曲线; 碳酸是弱酸, 溶液 pH 减小, 溶液中碳酸根离子的浓度减小, 镱离子浓度增大, pH 相同时,

1.0 mol · L⁻¹ 碳酸钠溶液中的碳酸根离子浓度大于 0.1 mol · L⁻¹ 碳酸钠溶液中的, 则曲线③表示含碳酸铈(s)的 0.1 mol · L⁻¹ 碳酸钠溶液的变化曲线, 曲线④表示含碳酸铈(s)的 1.0 mol · L⁻¹ 碳酸钠溶液的变化曲线。反应 $\text{SrSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})c(\text{Sr}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{Sr}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)}$, 故 A 正确; 由分析可知, 曲线①代表含硫酸铈(s)的 0.1 mol · L⁻¹ 硫酸钠溶液的变化曲线, 则硫酸铈的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) = 10^{-5.5} \times 0.1 = 10^{-6.5}$, 温度不变, 溶度积不变, 则含硫酸铈的 1.0 mol · L⁻¹ 硫酸钠溶液中, 铈离子的浓度为 $10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 a 为 -6.5, 故 B 正确; 由分析可知, 曲线④表示含碳酸铈(s)的 1.0 mol · L⁻¹ 碳酸钠溶液的变化曲线, 故 C 正确; 由图可知, 曲线②和④相交于一点, 此时 pH = 6.9, 则含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 且 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 初始浓度均为 1.0 mol · L⁻¹ 的混合溶液, pH ≥ 6.9 时才发生沉淀转化, 故 D 错误。

高考 考什么

必备知识 · 关键能力 · 学科素养

命题角度一

例 1 C 【解析】 由 a 点可知, 0.1 mol · L⁻¹ HA 溶液的 pH = 3, 说明 HA 为弱酸, $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当加入 20 mL NaOH 溶液时, 恰好反应生成 NaA, 为强碱弱酸盐, 则 d 点水的电离程度最大, 故 A 错误; d 点溶液为 NaA 溶液, 由于 A⁻ 发生水解, 则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$, 故 B 错误; 由 a 点可知, 0.1 mol · L⁻¹ HA 溶液的 pH = 3, 说明 HA 为弱酸, $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 HA 的电离平衡常数约为 $\frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{0.1} = 10^{-5}$, 故 C 正确; b 点溶液表示 10 mL 0.1 mol · L⁻¹ NaOH 溶液与 20 mL 0.1 mol · L⁻¹ HA 溶液混合, 反应后为等浓度的 NaA 与 HA 的混合溶液, 由图可知, 此时溶液显酸性, 则 HA 的电离程度大于 A⁻ 的水解程度, 则粒子浓度关系为 $c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 故 D 错误。

迁移应用 D 【解析】 NaOH 溶液和 HCl、CH₃COOH 混酸反应时, 先与强酸反应, 然后再与弱酸反应, 由滴定曲线可知, a 点时 NaOH 溶液和 HCl 恰好完全反应生成 NaCl 和水, CH₃COOH 未发生反应, 溶质成分为 NaCl 和 CH₃COOH; b 点时 NaOH 溶液反应掉一半的 CH₃COOH, 溶质成分为 NaCl、CH₃COOH 和 CH₃COONa; c 点时 NaOH 溶液与 CH₃COOH 恰好完全反应, 溶质成分为 NaCl、CH₃COONa; d 点时 NaOH 过量, 溶质成分为 NaCl、CH₃COONa 和 NaOH, 据此解答。由分析可知, a 点时溶质成分为 NaCl 和 CH₃COOH, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.010 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 3.38, $c(\text{H}^+) = 10^{-3.38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \approx \frac{10^{-3.38} \times 10^{-3.38}}{0.010 0} = 10^{-4.76}$, 故 A 正确; a 点溶液为等浓度的 NaCl 和 CH₃COOH 混合溶液, 存在元素质量守恒关系 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 故 B 正确; b 点溶液中含有 NaCl 及等浓度的

CH₃COOH 和 CH₃COONa, 由于 pH < 7, 溶液显酸性, 说明 CH₃COOH 的电离程度大于 CH₃COO⁻ 的水解程度, 则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 故 C 正确; c 点溶液中 CH₃COO⁻ 水解促进水的电离, d 点碱过量, 会抑制水的电离, 则水的电离程度为 c > d, 故 D 错误。

命题角度二

例 2 B 【解析】 二元酸 H₂R 存在两步电离: $\text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{HR}^- + \text{H}^+$, $\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^+$, 根据图上第一个交点, $c(\text{H}_2\text{R}) = c(\text{HR}^-)$, $K_{a1} = \frac{c(\text{HR}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{R})} = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-1.3}$; 根据图上的第二个交点, $c(\text{HR}^-) = c(\text{R}^{2-})$, $K_{a2} = \frac{c(\text{R}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HR}^-)} = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4.3}$; R²⁻ 存在两步水解, $\text{R}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HR}^- + \text{OH}^-$, $\text{HR}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{R} + \text{OH}^-$, $K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{1 \times 10^{-4.3}} = 10^{-9.7}$, $K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{1 \times 10^{-1.3}} = 10^{-12.7}$ 。由上述分析可知 H₂R 的 $K_{a1} = 1 \times 10^{-1.3}$, 数量级是 10⁻², A 错误; 由电荷守恒可知, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{R}^{2-}) + c(\text{HR}^-) + c(\text{OH}^-)$, 由图像可知 pH = 4 时, $c(\text{R}^{2-}) < c(\text{HR}^-)$, 故 $3c(\text{R}^{2-}) < c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$, B 正确; 等体积、等浓度的 NaOH 溶液与 H₂R 溶液混合后, 二者恰好反应生成 NaHR, HR⁻ 可以电离也可以水解, 根据上述分析可知, $K_{a2} > K_{h2}$, 电离程度大于水解程度, 溶液显酸性, 故 $c(\text{R}^{2-})$ 大于 $c(\text{H}_2\text{R})$, C 错误; 根据弱酸的电离平衡常数越大酸性越强, 由于 $K_{a1}(\text{H}_2\text{R}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{R}) > K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 可得酸性 $\text{H}_2\text{R} > \text{HR}^- > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$, 向 Na₂CO₃ 溶液中加入过量 H₂R 溶液, 根据强酸制弱酸的原理, CO₃²⁻ 转化为 CO₂, 并生成 HR⁻, 发生的反应是 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HR}^-$, D 错误。

迁移应用 1 D 【解析】 NH₂CH₂COOH 既含有羧基, 又含有氨基, 故甘氨酸具有两性, A 正确; 酸性条件下溶液中 NH₃⁺CH₂COOH 浓度较大, 故曲线 a 代表 NH₃⁺CH₂COOH 的分布分数, 同理可知曲线 c 代表 NH₂CH₂COO⁻ 的分布分数, B 正确; NH₃⁺CH₂COO⁻ + H₂O $\rightleftharpoons$ NH₃⁺CH₂COOH + OH⁻ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)}$, 25 °C 时, 根据坐标(2.35, 0.50)可知, pH = 2.35 时, $c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-) = c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})$, 则 $K = c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = 10^{-11.65}$, C 正确; 由 C 项的分析可知, $\frac{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} = \frac{10^{-11.65}}{c(\text{OH}^-)}$, 对(9.78, 0.50)进行分析可得 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K' = 10^{-9.78}$, $\frac{c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} = \frac{K'}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-9.78}}{c(\text{H}^+)}$, 则 $\frac{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} \cdot \frac{c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} = \frac{10^{-11.65}}{c(\text{OH}^-)} \times$

$$\frac{10^{-9.78}}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-21.43}}{10^{-14}} = 10^{-7.43} < 1, c^2(\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COO}^-) >$$

$c(\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}) \cdot c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)$, D 错误。

迁移应用 2 D 【解析】当 $\text{pH}=0$ 时, $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}, K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} =$$

$$\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}, \text{由于 } K_{a2} < K_{a1}, \text{故直线 II 中 } X \text{ 表示 } \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}, \text{A 错}$$

误;当 $\lg X=0$ 时溶液的 $\text{pH}=1.81$, 代入 K_{a1} 计算式中可求出 $K_{a1}=1 \times 10^{-1.81}$, 当 $\text{pH}=3.81$ 时, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3.81} \text{ mol} \cdot$

$$\text{L}^{-1}, \text{所以有 } K_{a1} = 1 \times 10^{-1.81} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 1 \times$$

$$10^{-3.81} \times \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}, \text{解得 } c(\text{HA}^-) : c(\text{H}_2\text{A}) = 100 : 1, \text{B 错}$$

误; $K_{a2} = 1 \times 10^{-6.91} > 10^{-7}$, 由此可知 HA^- 的电离能力强于其水解能力, 电离生成的 A^{2-} 比水解生成的 H_2A 多, C 错误;

当 $\text{pH}=6.91$ 时, 对应的溶液中 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, 又因电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, 所以 $3c(\text{A}^{2-}) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$, D 正确。

命题角度三

例 3 C 【解析】根据 a 点 $\text{pH}=2$ 和 $\text{pM}=2.5$, 可知 $c(\text{Fe}^{3+}) =$

$$10^{-2.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{OH}^-) = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{则}$$

$$K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 10^{-2.5} \times (10^{-12})^3 = 10^{-38.5}, \text{A 错误; 根据 } \text{pH}=4$$

时 Al^{3+} 的 $\text{pM}=3$, 此时溶液中 $c(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶解度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; 从图像可看出

$c(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对应的 pH 小于 3, 即 $\text{pH}=3$ 时 Fe^{3+} 已沉淀完全, 而 $\text{pH}=3$ 时 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Al^{3+} ($\text{pM}=2$) 还没有沉淀, 则可通过分步沉淀进行分离, C 正确; 结合图像

可知当 $c(\text{Al}^{3+}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对应的 pH 下 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 开始沉淀, 则当 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

Cu^{2+} 和 Al^{3+} 会同时沉淀, D 错误。

迁移应用 A 【解析】AgCl 饱和溶液中, $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$, 向

其中滴加氨水, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, $c(\text{Cl}^-)$ 增大, 且

$c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+)$ 增大, 再继续滴加氨水, $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$

增大幅度大于 $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+)$ 增大幅度, 最终以

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 Cl^- 为主, 则曲线 I、II、III、IV 分别代表

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 、 Ag^+ 、 Cl^- 。随 NH_3 浓度增

大, AgCl 溶解度增大, 则代表 Cl^- 的曲线 IV 可视为 AgCl 溶解

度随 NH_3 浓度变化曲线, 而非曲线 I, 故 A 项错误; 当横坐标

为 -1 时, $c(\text{Cl}^-) = 10^{-2.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ag}^+) = 10^{-7.40} \text{ mol} \cdot$

L^{-1} , 因 AgCl 固体足量, 则仍为 AgCl 饱和溶液, $K_{sp}(\text{AgCl}) =$

$$c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) = 10^{-7.40} \times 10^{-2.35} = 10^{-9.75}, \text{故 B 项正确; 当横}$$

坐标为 -1 时, $c(\text{NH}_3) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) =$

$$10^{-2.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) = 10^{-5.16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{故反}$$

应 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的平衡常数 $K =$

$$\frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-2.35}}{10^{-5.16} \times 10^{-1}} = 10^{3.81}, \text{故 C 项}$$

正确; $c(\text{NH}_3) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 即横坐标为 -2 时, 由图

像可知: $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) > c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) > c(\text{Ag}^+)$, 故

D 项正确。

高考 精准练

精选试题 明析考向 精准训练

1. C 【解析】用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸滴定 $20.00 \text{ mL Na}_2\text{A}$

溶液, pH 较大时 A^{2-} 的分布分数 δ 最大, 随着 pH 的减小,

A^{2-} 的分布分数逐渐减小, HA^- 的分布分数逐渐增大, 恰好生

成 NaHA 之后, HA^- 的分布分数逐渐减小, H_2A 的分布分数

逐渐增大, 据此分析作答。 H_2A 的 $K_{a1} = \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})}$,

根据题图 d 点数据计算可知 $K_{a1} = 10^{-6.38}$, A 项错误; 根据图

像可知 c 点 $c(\text{HA}^-) > c(\text{H}_2\text{A}) > c(\text{A}^{2-})$, B 项错误; 根据图

像可知第一次滴定突跃溶液呈碱性, 所以可以选择酚酞作指

示剂, C 项正确; 根据图像 e 点可知, 当加入 40 mL 盐酸时, 全

部生成 H_2A , 根据 $\text{Na}_2\text{A} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{A}$ 计算可知

$c(\text{Na}_2\text{A}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 项错误。

2. B 【解析】随 NaOH 加入, 依次发生: $\text{H}_3\text{A} + \text{NaOH} \rightleftharpoons$

$\text{NaH}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{A} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HA} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HA} +$

$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{A} + \text{H}_2\text{O}$, 由图乙知, 当 $\lg X = 0$ 时, 即

$$\frac{c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})} = 1 \text{ 或 } \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = 1 \text{ 或 } \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})} = 1, K_{a1} > K_{a2} >$$

$$K_{a3} \text{ 可知曲线 I、II、III 依次表示的 } \text{pH} \text{ 与 } \lg \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})},$$

$$\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)}, \lg \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})} \text{ 的关系, 由 I 中 } (4, 1.88)、\text{II 中 } (10,$$

$$2.8)、\text{III 中 } (14, 1.64) \text{ 知, } K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})} = 10^{-4} \times 10^{1.88} =$$

$$10^{-2.12}, K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = 10^{-10} \times 10^{2.8} = 10^{-7.2}, K_{a3} =$$

$$\frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})} = 10^{-14} \times 10^{1.64} = 10^{-12.36}。 \text{由分析可知 } K_{a3} =$$

$$\frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})} = 10^{-10} \times \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})} = 10^{-12.36}, \text{则 } \lg \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})} =$$

$$-2.36, \text{A 正确; } K_{a2} > K_{a3} = \frac{K_w}{K_{a1}}, \text{H}_2\text{A}^- \text{ 的电离程度大于其水}$$

解程度, NaH_2A 溶液中 $c(\text{H}_2\text{A}^-) > c(\text{HA}^{2-}) > c(\text{H}_3\text{A})$, 此

时 $2.12 < \text{pH} < 7.2$, B 错误; 20 mL 到 40 mL 滴定过程中,

$\text{NaH}_2\text{A} \rightarrow \text{Na}_2\text{HA}$, H^+ 抑制水电离的作用逐渐减弱, 则水的

电离程度逐渐增大, C 正确; 酚酞指示剂的变色范围为 $8.2 \sim$

10.0 , 由图甲第 2 个 pH 突变和第 3 反应终点的 pH 突跃不明

显可知, NaOH 标准液滴定 NaH_2A 溶液时, 可选用酚酞作指

示剂, D 正确。

3. C 【解析】观察图像知, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \times$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = (10^{-5})^2 \times 10^{-1.7} = 10^{-11.7}, K_{sp}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \times$$

$$c(\text{Cl}^-) = 10^{-5} \times 10^{-4.8} = 10^{-9.8}。 \text{a 点条件下, 离子积 } Q \text{ 小于}$$

相应难溶电解质的 K_{sp} , 故不能生成 Ag_2CrO_4 沉淀, 也不能生

成 AgCl 沉淀, A 项错误; 看图知 b 点时, $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CrO}_4^{2-})$,

由上述计算可知 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ 不等于 $K_{sp}(\text{AgCl})$, B 项错

$$\text{误; 平衡常数 } K = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)} = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{sp}^2(\text{AgCl})} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-9.8})^2} =$$

$10^{7.9}$, C 项正确; NaCl 、 Na_2CrO_4 均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液, 对应图中横坐标为 1, 产生 AgCl 沉淀所需 $c(\text{Ag}^+)$ 较小,

则先产生 AgCl 沉淀, D 项错误。

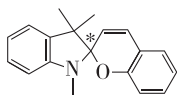
专题九 有机化学基础

微专题 20 多官能团陌生有机物的结构与性质

高考 怎么考

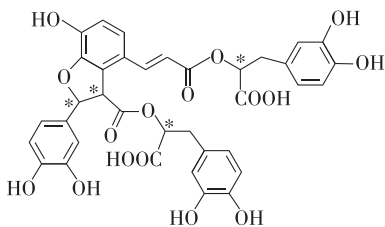
基础性 综合性 应用性 创新性

1. B 【解析】闭环螺吡喃含有 1 个手性碳原子, 如图中 * 标注:



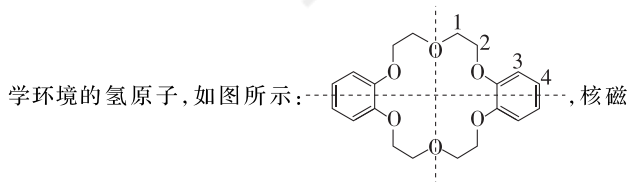
, 有手性异构体, 是手性分子, 开环螺吡喃不含手性碳原子, 也没有手性异构体, 不是手性分子, 故 A 错误; 根据它们的结构简式可知, 分子式均为 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$, 它们结构不同, 因此互为同分异构体, 故 B 正确; 闭环螺吡喃中 N 原子杂化方式为 sp^3 , 开环螺吡喃中 N 原子杂化方式为 sp^2 , 故 C 错误; 开环螺吡喃中氧原子显负价, 电子云密度大, 容易与水分子形成分子间氢键, 水溶性增大, 因此开环螺吡喃亲水性更好, 故 D 错误。

2. B 【解析】该有机物中含有氧元素, 不属于烃, A 错误; 该有机物中含有羟基和羧基, 可以发生酯化反应, 酯化反应属于取代反应, 酚羟基的邻对位也可发生取代反应, 含有的酯基可发生水解反应, 水解反应属于取代反应, 含有碳碳双键, 可发生氧化反应, B 正确; 将连有四个不同原子或基团的碳原子称为手性碳原子, 如图标“*”所示:

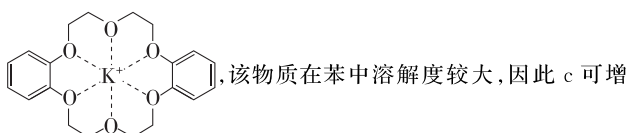


, 则一共有 4 个手性碳原子, C 错误; 该物质中含有 7 个酚羟基、2 个羧基、2 个酯基, 则 1 mol 该物质最多消耗 11 mol NaOH , D 错误。

3. C 【解析】根据 a 和 c 的结构简式可知, a 与 b 发生取代反应生成 c 和 HCl , A 正确; a 中含有酚羟基, 酚羟基呈弱酸性, 能与 NaOH 反应, b 可在 NaOH 溶液中发生水解反应, 生成醇类, B 正确; 根据 c 的结构简式可知, 该冠醚中有 4 种不同化



学环境的氢原子, 如图所示: ---, 核磁



共振氢谱有 4 组峰, C 错误; c 可识别 K^+ , 形成

4. B 【解析】根据图示的互变原理, 酮式结构可以发生互变异构转化为烯醇式, 烯醇式具有的特点为与羟基相连的碳原子

必须连接双键。水可以写成 $\text{H}-\text{OH}$ 的形式, 与 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 发生加成反应生成 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$, 烯醇式的 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ 不稳定, 转化为酮式的乙醛, A 不符合题意; 产物 3-羟基丙烯中, 与羟基相连的碳原子未连接双键, 不会发生烯醇式与酮式的

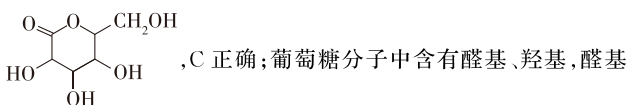
互变异构, B 符合题意; 中酯基水解生成

和 CH_3OCOOH , 可以发生互变异构

转化为 , C 不符合题意; 可以发生互变异构

转化为 , 从而可形成分子内氢键, D 不符合题意。

5. B 【解析】由图中信息可知, 溴化钠是电解装置中的电解质, 其电离产生的离子可以起导电作用, 且 Br^- 在阳极上被氧化为 Br_2 , 然后 Br_2 与 H_2O 反应生成 HBrO 和 Br^- , HBrO 再和葡萄糖反应生成葡萄糖酸和 Br^- , 溴离子在该过程中的质量和化学性质保持不变, 因此, 溴化钠在反应中起催化和导电作用, A 正确; 2 mol Br^- 在阳极上失去 2 mol 电子后生成 1 mol Br_2 , 由转化关系可知, $2\text{Br}_2 \sim 2\text{HBrO} \sim 2 \text{葡萄糖} \sim 2 \text{葡萄糖酸} \sim \text{葡萄糖酸钙}$, 因此, 每生成 1 mol 葡萄糖酸钙, 理论上电路中转移了 4 mol 电子, B 错误; 葡萄糖酸分子内既有羧基又有羟基, 能通过分子内酯化反应生成六元环状结构的酯:



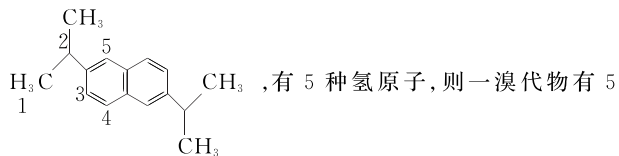
, C 正确; 葡萄糖分子中含有醛基、羟基, 醛基上既能发生氧化反应生成羧基, 也能在一定条件下与氢气发生加成反应生成醇, 该加成反应也是还原反应, 羟基能与羧酸发生酯化反应, 酯化反应也是取代反应, 与羟基相连的 C 原子的邻位 C 原子上有 H 原子, 能发生消去反应, D 正确。

高考 考什么

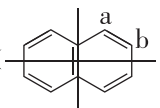
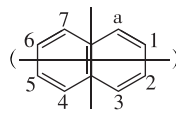
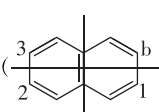
必备知识 关键能力 学科素养

命题角度一

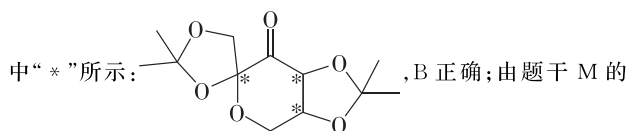
- 例 1 D 【解析】M 和 N 具有相同的分子式, 但结构不同, 二者互为同分异构体, A 错误; M 分子中萘环上的 10 个碳原子、与萘环直接相连的碳原子一定共面, 碳碳单键可以旋转, 每个异丙基上最多有 1 个甲基碳原子在萘环平面内, 则最多有 14 个碳原子共平面, B 错误; N 分子为中心对称结构, 所以 N 分子中等效氢原子只考虑一侧即可, 如图



种, C 错误; 采用“定一移一”法确定萘的二溴代物数目, 萘分

子有两条对称轴,则一溴代物有两种()。当一个溴原子在 a 位时,另一个溴原子的位置有 7 种()。当一个溴原子在 b 位时,另一个溴原子的位置有 3 种()。共 10 种, D 正确。

迁移应用 1 B 【解析】由题干 M 的结构简式可知,其分子式为 $C_{12}H_{18}O_6$, A 错误;同时连有 4 个互不相同的原子或原子团的碳原子为手性碳原子,故 M 中含三个手性碳原子,如图



结构简式可知,形成醚键的氧原子和碳原子均采用 sp^3 杂化,故不可能所有氧原子共平面, C 错误;同系物是指结构相似(官能团的种类和数目分别相同),组成上相差一个或若干个 CH_2 原子团的物质,故 M 与 $(CH_3)_2C=O$ 不互为同系物, D 错误。

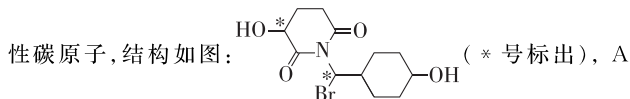
迁移应用 2 D 【解析】由结构简式可知,该有机物的分子式为 $C_{17}H_{21}NO_4$,故 A 错误;该有机物中含有醚键、酯基、羟基和次氨基,共 4 种官能团,故 B 错误;该有机物中与苯环相连的碳原子是 sp^3 杂化,该碳原子连接 3 个碳原子,分子中所有碳原子不可能共平面,故 C 错误;该有机物中含有酯基,可以和强碱发生水解反应生成盐,该有机物中还含有次氨基,可以和强酸反应生成盐,故 D 正确。

命题角度二

例 2 B 【解析】该化合物含有苯环、碳碳三键,都能和氢气发生加成反应,因此该物质能发生加成反应,故 A 正确;该物质

含有羧基和 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N-$,因此 1 mol 该物质最多能与 2 mol NaOH 反应,故 B 错误;该物质含有碳碳三键,因此能使溴水和酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色,故 C 正确;该物质含有羧基,因此能与氨基酸和蛋白质中的氨基反应,故 D 正确。

迁移应用 1 D 【解析】该物质与足量 H_2 加成的产物有 2 个手



错误;该物质不含羧基,不能与碳酸氢钠反应, B 错误;酚羟基邻位 H 与溴发生取代反应,碳碳双键能和溴水发生加成反应,所以最多消耗单质溴 3 mol, C 错误;分子中含酰胺基、碳溴键、酚羟基,均能和氢氧化钠反应,1 mol 该物质与足量 NaOH 溶液反应,最多可消耗 4 mol NaOH, D 正确。

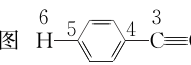
迁移应用 2 D 【解析】该有机物分子中含有酚羟基,能发生氧化反应、取代反应,另外,酯基也能发生取代反应, A 正确;该有机物分子中含有 8 个酚羟基,具有酚的性质,遇 $FeCl_3$ 溶液

发生显色反应, B 正确;该有机物中苯环和酯基上的碳原子,其价层电子对数都为 3,杂化方式为 sp^2 ,有 3 个饱和碳原子,其价层电子对数为 4,杂化方式为 sp^3 , C 正确;1 个该物质分子中,8 个酚羟基和 1 个酯基都能与 NaOH 发生反应,则 1 mol 该物质最多消耗 9 mol NaOH, D 不正确。

高考 精推练

精推试题 剖析考向 精准训练

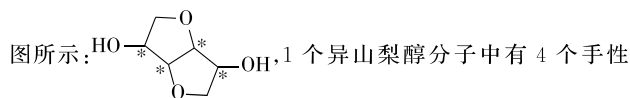
1. C 【解析】苯乙炔分子中含有碳碳三键,能使酸性 $KMnO_4$

溶液褪色, A 错误;如图  ,苯乙炔分子中最多有 6 个原子共直线, B 错误;苯乙炔分子中含有苯环和碳碳三键,能发生加成反应,苯环上的氢原子能被取代,能发生取代反应, C 正确;苯乙炔属于烃,难溶于水, D 错误。

2. A 【解析】苯酚可以和溴水发生取代反应,取代位置在酚羟基的邻、对位,同理该物质也能和溴水发生取代反应, A 错误;该物质含有酚羟基,酚羟基容易被氧化,故可以用作抗氧化剂, B 正确;该物质红外光谱能看到苯环、 $C=O$ 、 $O-H$ 等特征吸收峰, C 正确;该物质含有酚羟基,能与铁离子发生显色反应, D 正确。

3. D 【解析】由题干有机物结构简式可知,该有机物存在碳碳双键,且双键两端的碳原子分别连有不同的原子或原子团,故该有机物存在顺反异构, A 正确;由题干有机物结构简式可知,该有机物含有羟基、羧基、碳碳双键、醚键和酰胺基共 5 种官能团, B 正确;由题干有机物结构简式可知,该有机物中的羧基、羟基、酰胺基等官能团具有形成氢键的能力,故其分子间可以形成氢键,其中距离较近的某些官能团之间还可以形成分子内氢键, C 正确;由题干有机物结构简式可知,1 mol 该有机物含有羧基和酰胺基各 1 mol,这两种官能团都能与强碱反应,故 1 mol 该物质最多可与 2 mol NaOH 反应, D 错误。

4. B 【解析】该高分子中含有酯基,可以降解,故 A 项正确;如



碳,故 B 项错误;根据质量守恒定律可知 X 为甲醇,故 C 项正确;该聚合反应过程中有小分子甲醇生成,属于缩聚反应,故 D 项正确。

5. D 【解析】有机物 M 与 P、Q 所含官能团种类、数目或环不相同,结构不相似,不属于同系物, A 项错误;有机物 M、P 不含手性碳原子, B 项错误;有机物 N 分子中含有甲基,甲基中最多三个原子共平面, C 项错误;有机物 N 完全氢化后的结构简式为 $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$,名称为 2-丁醇, D 项正确。

6. A 【解析】1 个该分子中 C、H、N、O 原子个数依次是 18、27、1、3,分子式为 $C_{18}H_{27}NO_3$,故 A 正确;辣椒素具有酚、醚、苯、酰胺和烯烃的性质,酰胺基和酚羟基都能发生取代反应,酰胺基能发生水解反应,碳碳双键和苯环都能发生加成反应,该物质不能发生消去反应,故 B 错误;辣椒素中官能团有酚羟基、醚键、酰胺基、碳碳双键,共有 4 种官能团,故 C 错误;分子中苯环、连接双键的碳原子都采用 sp^2 杂化,饱和碳原子采用

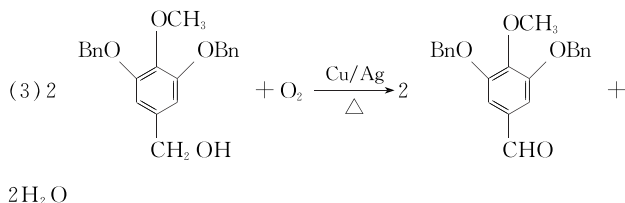
sp^3 杂化,所以碳原子有 2 种杂化类型,故 D 错误。

综合提能 (三) 有机推断与合成

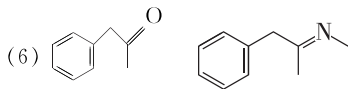
高考 怎么考

基础性·综合性·应用性·创新性

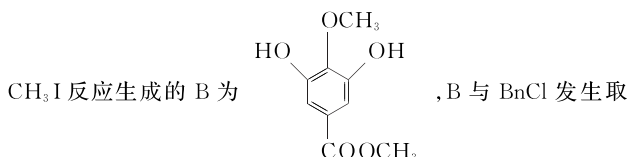
1. (1)对 (2)羧基



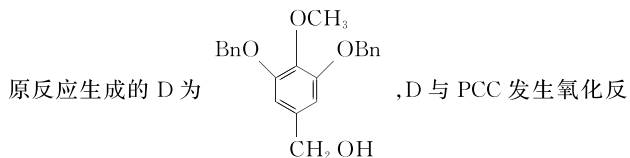
(4)3 (5)取代反应



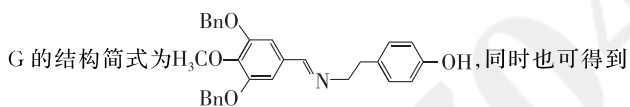
【解析】 根据 A 和 C 的结构简式及 B 的分子式可知, A 与



代反应生成 C, 由 E 的结构简式和 D 的分子式可知, C 发生还



应生成 E, 根据 E、H 的结构简式及 F 和 G 的分子式可知, E 与 F 发生已知信息反应②生成 G, G 发生还原反应生成 H, 则



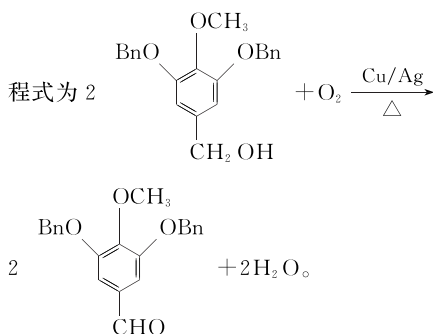
F 的结构简式为

, 随后 H 与 $HCOOCH_2CH_3$ 发生取代反应生成有机物 I 和 CH_3CH_2OH 。由此分析解题。

(1) 由 A 与 CH_3I 反应得到 B 可知, A 与卤代烃反应成醚时, 优先与酯基对位的羟基发生反应, 即 A 中酯基对位的酚羟基成醚活性高, 可以发生成醚反应。

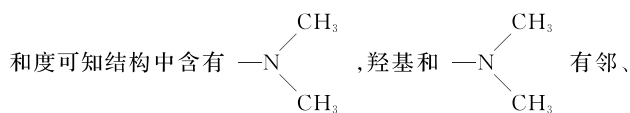
(2) C 在酸性条件下发生水解, 其含有的酯基发生水解生成羧基和羟基。

(3) D 与 O_2 发生催化氧化反应生成 E 和 H_2O , 反应的化学方



(4) F 的同分异构体中, 红外光谱显示有酚羟基, 说明结构中

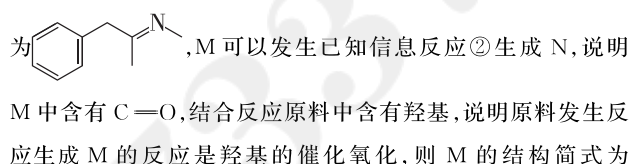
含有苯环和与苯环直接相连的羟基, 不含有 $N-H$ 键, 由不饱



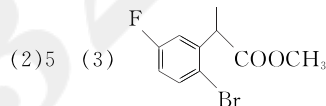
间、对 3 种情况, 故有 3 种同分异构体。

(5) H 与 $HCOOCH_2CH_3$ 反应生成 I 时, H 中的 $N-H$ 键发生断裂, N 原子与 $HCOOCH_2CH_3$ 中断裂的醛基结合生成 I, H 原子与 CH_3CH_2O- 结合生成 CH_3CH_2OH , 故反应类型为取代反应。

(6) 根据题目中给的反应条件, 利用逆合成法分析, N 可以与 $NaBH_4$ 反应生成最终产物, 类似于题中 G 与 $NaBH_4$ 反应生成 H, 使 $N=C$ 加氢被还原, 结合原料结构简式, N 的结构简式



2. (1)取代反应(或酯化反应)

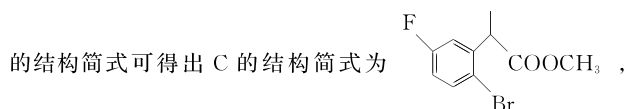


(4)酯基 碳碳双键

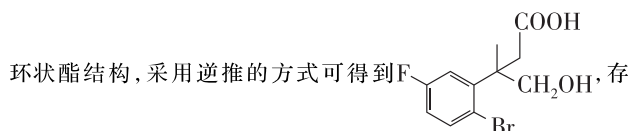
(5)5 (6)45.92%

(7)甲组使用的 Pd 催化剂未完全除尽, 与 S-1 形成的 Pd 配合物继续催化反应①

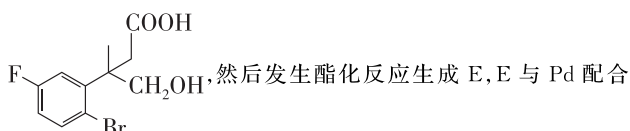
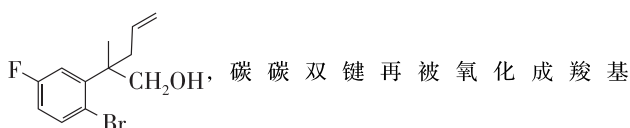
【解析】 由 A、B 的结构及反应条件可知, $A \rightarrow B$ 为酯化反应, B 和 CH_3I 在有机强碱作用下生成 C, 结合 C 的分子式以及 D



C 与 $H_2C=CHCH_2Br$ 发生取代反应生成 D, E 结构中存在

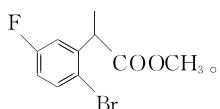


在羧基和醇羟基, 再结合两种官能团的位置及支链中碳原子的个数可知, D 中酯基先被还原成醇羟基



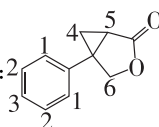
物在碱的催化下反应生成 F。

(1)由分析可知, A→B 为酯化反应, 也属于取代反应。(2)核磁共振氢谱的吸收峰数目等于有机化合物中氢原子的种类数, 即有多少种化学环境不同的氢原子, 由 B 的结构简式可知, B 中有 5 种氢原子, 所以核磁共振氢谱有 5 组吸收峰。

(3)由上述分析可知 C 的结构简式为 。

(4)由上述分析可知, D 中碳碳双键被氧化, 酯基被还原。

(5)只考虑氟的位置异构, F 中氟原子没取代之前有 6 种类型

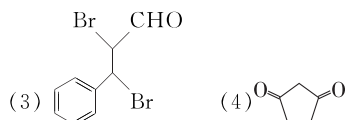
氢原子, 如图: , 取代后有 6 种氟代物, 除去 F 本身, 应为 5 种同分异构体。(6)A→F 的过程中, A→D、D→E 和 E→F 的产率分别为 70%、82% 和 80%, 则 A→F 的产率为 70%×82%×80%=45.92%。(7)甲乙两组合成的小分子催化剂结构相同, 但只有使用了 Pd 催化剂的甲组才能催化反应①, 而乙组不能催化反应①, 说明有机小分子 S-1 不是反应①的催化剂, 根据已知条件, Pd 配合物也能催化反应①, 可推测, 金属 Pd 在催化甲组合成 S-1 后, 并没有完全除尽, 有残留, 与 S-1 形成的 Pd 配合物继续催化反应①。

高考 考什么

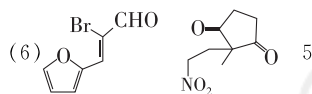
必备知识·关键能力·学科素养

提能点 1 有机合成推断与路线设计

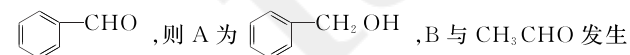
1. (1)苯甲醇 (2)消去反应

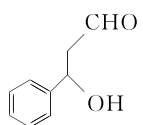


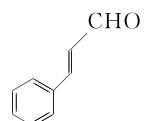
(5)硝基、酯基和羰基

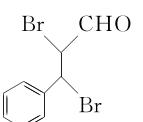


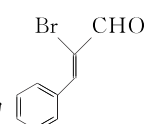
【解析】由合成路线可知, A 的分子式为 C_7H_8O , 在 Cu 作催化剂的条件下发生催化氧化生成 B, B 的结构简式为



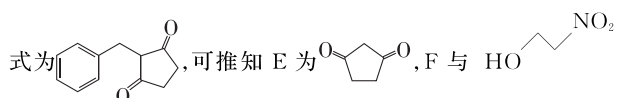
加成反应生成 , 再发生消去反

应生成 C, C 的结构简式为 , C 与 Br_2/CCl_4 发

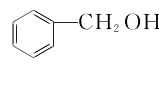
生加成反应得到 , 再在碱性条

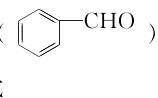
件下发生消去反应生成 D, D 为 ; B 与 E 在强

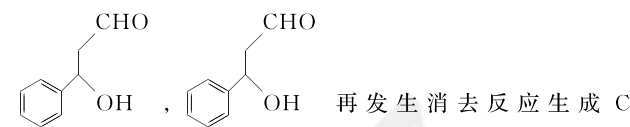
碱性环境下还原得到 F, E 的分子式为 $C_5H_6O_2$, F 的结构简

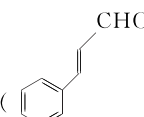


生成 G, G 与 D 反应生成 H。

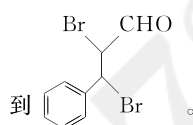
(1)由分析可知, A 的结构简式为 , 其化学名称为苯甲醇。

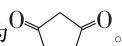
(2)由 B、C 的结构简式, 结合反应条件, 可知 B () 先与 CH_3CHO 发生碳氧双键的加成反应生成



() , 故第二步的反应类型为消去反应。

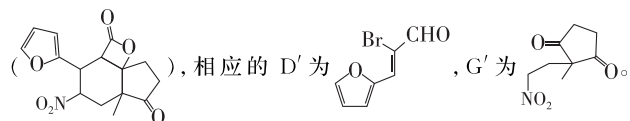
(3)根据分析可知, C 与 Br_2/CCl_4 发生加成反应得



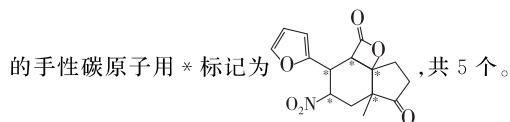
(4)由分析可知, E 的结构简式为 。

(5)由 H 的结构简式可知其分子中含有的含氧官能团为硝基、酯基和羰基。

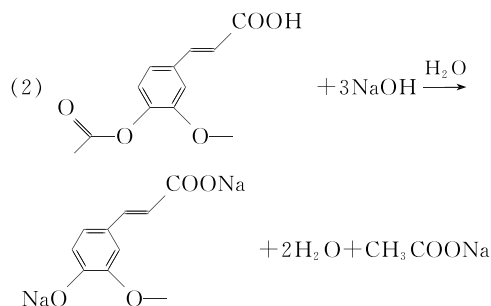
(6)G 与 D 生成 H 的反应中, D 中碳碳双键断裂与 G 中 $-CH_2-NO_2$ 和 $C=O$ 的 C 成环, 且 $C=O$ 的 O 与 $-CHO$ 相连也成环, 从而得到 H 和 HBr, 可推知, 若要合成 H'



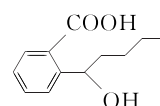
手性碳原子为连有 4 个不同原子或基团的饱和碳原子, 则 H'



2. (1)邻二甲苯

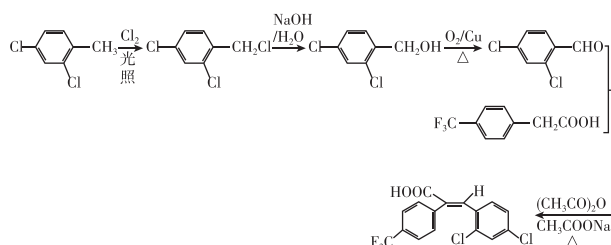


(3)取代反应 与 $AgNO_3$ 反应生成的 AgBr 难溶于水, 使平衡正向移动, 促进反应进行

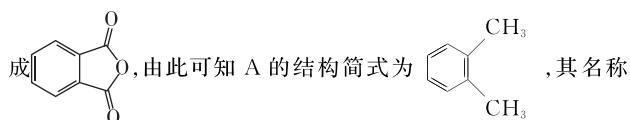
(4)  HPBA 结构中含有羧基和羟基, 自身

可以发生酯化反应形成稳定的五元环内酯结构

(5)



【解析】(1)A 的分子式为 C_8H_{10} , 不饱和度为 4, 说明取代基上不含不饱和键, A 与 O_2 在 V_2O_5 作催化剂并加热条件下生



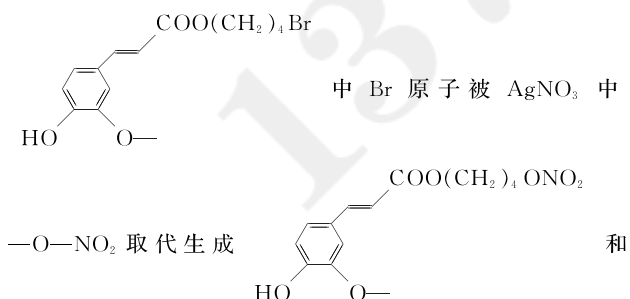
(2)E→F 中步骤 1)为 与 NaOH 水

溶液反应, 中酯基、羧基能与

NaOH 反应, 反应方程式为

3NaOH $\xrightarrow{H_2O}$ + 2H₂O + CH₃COONa。

(3)观察流程可知, G→H 的反应为



AgBr, 反应类型为取代反应; 若以 $NaNO_3$ 代替 $AgNO_3$, 则该反应难以进行, 其原因是 $NaNO_3$ 反应生成的 $NaBr$ 易溶于水, 而 $AgNO_3$ 反应生成的 $AgBr$ 难溶于水, 使平衡正向移动促进反应进行。

(4)NBP() 中酯基在碱性条件下发生水解反应生成 , 经过酸化后生成 HPBA

(); (); 结构中含有羟基和羧

基, 自身可以发生酯化反应生成五元环内酯

(5)由 和 制备

可通过题干已知信息而得, 因此需

要先合成 , 可通过 的甲基氯代后水解再催化氧化而得。

提能点 2 限定条件下有机化合物同分异构体书写

1. (1)10

(2)12 (或)

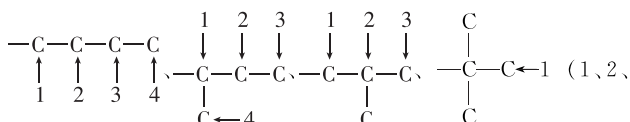
【解析】(1)B 的结构简式为 , A 的结构简

式为 。根据①属于 A 的同系物, 知含有 3 个酚

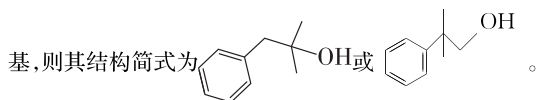
羟基、1 个羧基; 根据②苯环上有 4 个取代基, 知 4 个取代基分别为 $-OH$ 、 $-OH$ 、 $-OH$ 、 $-C_3H_6COOH$; 根据③苯环上

一氯代物只有 1 种, 知该同分异构体为 或 , 又因为取代基 $-C_3H_6COOH$ 有 5 种, 所

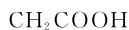
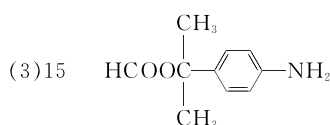
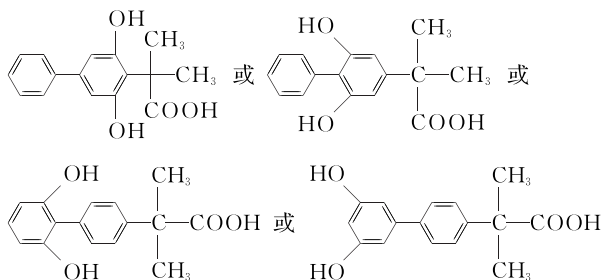
以满足条件的同分异构体有 10 种。(2)化合物 I 的分子式为 $C_{10}H_{14}O$, 计算可得饱和度为 4。化合物 I 的同分异构体分子中含有苯环, 则其余 C 原子均为饱和碳原子; 又由红外光谱无醚键吸收峰, 可得苯环上的取代基中含 1 个羟基; 分子中苯环上只含有 1 个取代基, 则该取代基的结构为

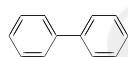


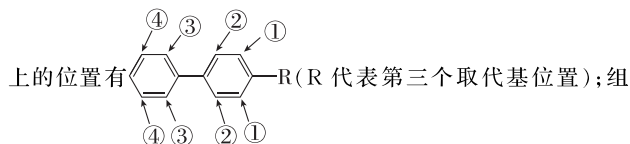
3、4 均表示羟基的连接位置),即满足条件的化合物 I 的同分异构体共有 12 种。其中,苯环侧链上有 3 种不同化学环境的氢原子,且个数比为 6:2:1 的同分异构体应含有两个等效的甲基,则其结构简式为



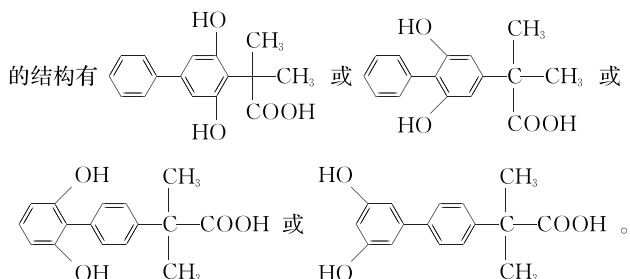
2. (1)13 (2)20 7



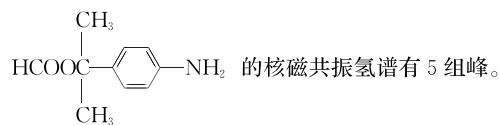
【解析】(1)D 是 , 在 D 的同分异构体中,能发生银镜反应说明含有醛基,遇 FeCl₃ 溶液显紫色说明含有酚羟基,若取代基为两个:-CH₂CHO、-OH,有邻、间、对 3 种,若取代基为三个:-CH₃、-CHO、-OH,共有 10 种,则满足条件的同分异构体共有 13 种。其中,核磁共振氢谱显示为五组峰且峰面积比为 2:2:2:1:1 的同分异构体的结构简式为 HO--CH₂CHO。(2)H 的分子式为 C₁₆H₁₆O₄,不饱和度为 9,i. 含有  结构且苯环上有 4 种不同化学环境的氢原子;ii. 苯环上有三个取代基,其中两个是酚羟基;iii. 与饱和 NaHCO₃ 溶液反应产生 CO₂,可知含有羧基;结合 H 的结构可知 M 中除苯环和羧基外不含其他不饱和结构。若酚羟基在苯环上不对称,则苯环上氢原子种类多于 4 种,则两个酚羟基应保持对称,除羟基基外的取代基可能为-CH₂CH₂CH₂COOH、-CH₂CH(CH₃)COOH、-CH(CH₂CH₃)COOH、-C(CH₃)₂COOH、-CH(CH₃)CH₂COOH;酚羟基在苯环



合种类一共 4×5=20 种,其中核磁共振氢谱最少有 7 组峰,符合

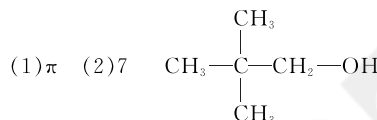


(3)由 iii 可知-NH₂ 与苯环直接相连,结合 i 知含有甲酸酯基,结合分子组成知,苯环上另一取代基有 HCOOCH₂CH₂CH₂-、HCOOCH(CH₃)CH₂-、HCOOCH₂CH(CH₃)-、HCOOC(CH₃)₂-、HCOOCH(C₂H₅)- 5 种结构,两个取代基在苯环上有 3 种位置关系,共有 15 种同分异构体;其中

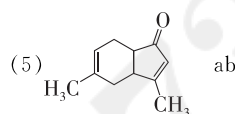


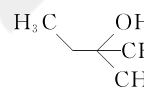
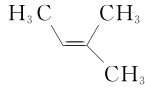
模型构建与素养提升——有机推断与合成

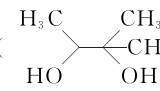
【思维模型构建】



(3)乙酸 丙酮 (4)



【解析】A 为 CH₂=CH₂,与 HBr 发生加成反应生成 B(CH₃CH₂Br),B 与 Mg 在无水乙醚中发生反应生成 C(CH₃CH₂MgBr),C 与 CH₃COCH₃ 先发生加成反应再水解生成 D() ,D 在加热、氧化铝催化下发生消去反应生成 E() ,E 和碱性高锰酸钾溶液反

应生成 F() ,参考 D→E 的反应,F 在加热、

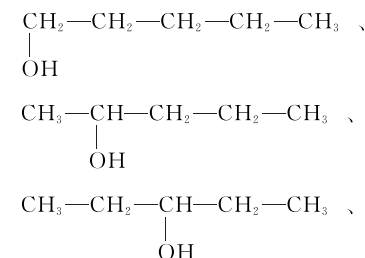
氧化铝催化下发生消去反应生成 G() ,G 与

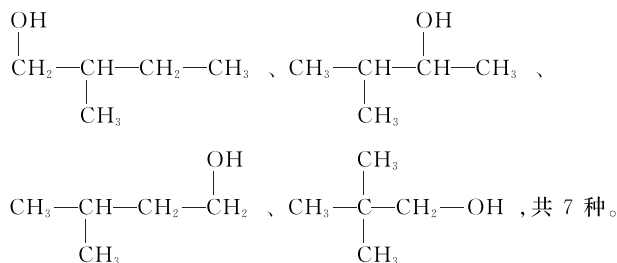
发生环加成反应生成二酮 H,据此分析解答。(1)A 为

CH₂=CH₂,与 HBr 发生加成反应生成 B(CH₃CH₂Br),乙烯

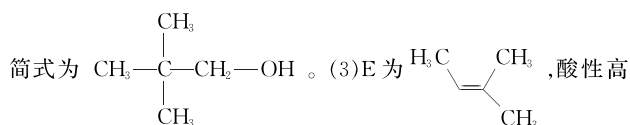
的碳碳 π 键断裂。(2)D 为

C₅H₁₂O,其含有羟基的同分异构体分别为

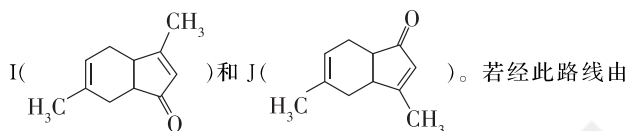
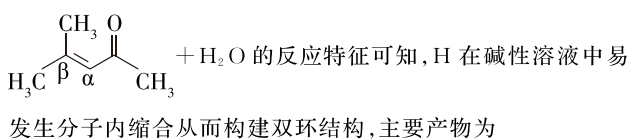
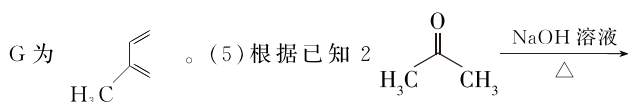
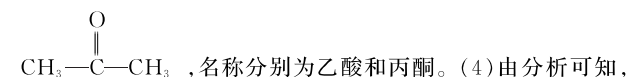




其中核磁共振氢谱有三组峰,峰面积之比为 9:2:1 的结构

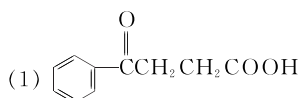


锰酸钾溶液可以将双键氧化断开,生成 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 和



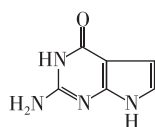
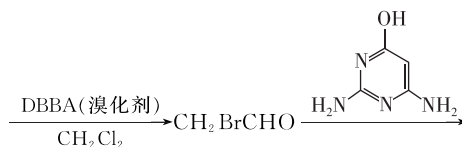
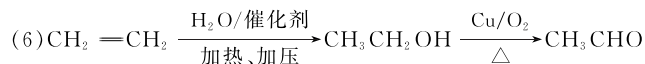
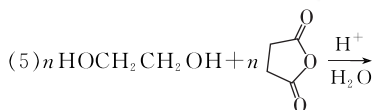
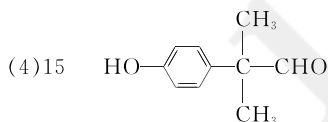
H 合成 I,会同时产生两种物质,这两种物质互为同分异构体,导致原子利用率低,产物难以分离等问题。

【核心素养提升】

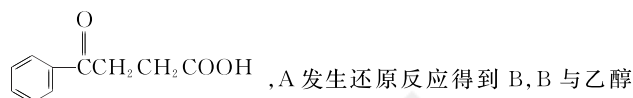


(2)还原反应 取代反应

(3)酰胺基 羧基



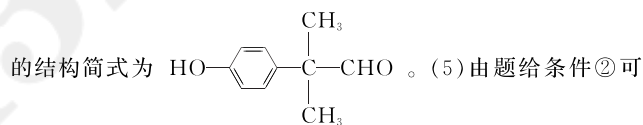
【解析】(1)根据题给信息①可知 A 的结构简式为



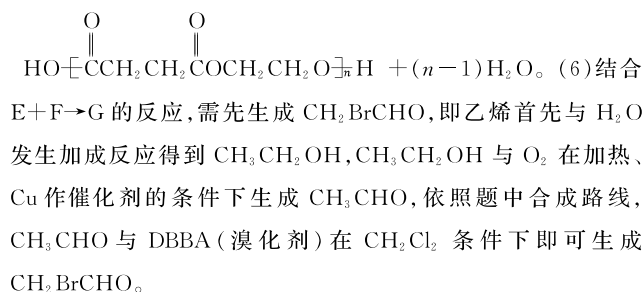
发生酯化反应得到 C。(2)A→B 为还原反应,D→E 为溴原子

取代了氢原子,属于取代反应。(3) $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 为酰胺基, $-\text{COOH}$ 为羧基。

(4)B 的化学式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$,其同分异构体满足:①苯环上有 2 个取代基;②能够发生银镜反应;③与 FeCl_3 溶液发生显色反应,即含有酚羟基和醛基,则两个取代基分别为 $-\text{OH}$ 和 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CHO}$, $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CHO}$ 共有五种不同的结构,而酚羟基相对于 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CHO}$ 有邻、间、对三种位置,即共有 15 种满足条件的同分异构体;其中核磁共振氢谱共有五组峰,即有五种不同化学环境的氢原子,峰面积之比为 6:2:2:1:1,则氢原子数之比为 6:2:2:1:1,符合条件



丁二酸酐在酸性溶液中会生成丁二酸,丁二酸和乙二醇在酸性溶液中能发生缩聚反应得到聚合物聚丁二酸乙二醇酯,反



专题十 化学实验

微专题 21 化学实验基本操作及实验仪器使用

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

1. D 【解析】粗盐提纯后,需用到⑧酒精灯加热,蒸发结晶获

得 NaCl 固体;利用提纯后得到的精盐配制该 NaCl 溶液,需用①天平称量 NaCl 固体的质量,NaCl 固体应在⑥烧杯中溶解,溶解后冷却至室温,应将 NaCl 溶液转移至⑤容量瓶中,经洗涤定容。综上分析,实验中需用到的仪器有①⑤⑥⑧,D 正确。

2. A **【解析】** 眼睛溅进酸液,先用大量水冲洗,再立即送医院诊治,故 A 错误;皮肤溅上碱液,立即用大量水冲洗,再用 2% 的硼酸中和残余的碱,故 B 正确;电器起火,先切断电源,再用二氧化碳灭火器灭火,故 C 正确;活泼金属会与水反应,所以燃烧起火,用灭火毯(石棉布)灭火,故 D 正确。
3. D **【解析】** 碳酸钠受热不分解,加热碳酸钠固体不能制备 CO_2 , A 项错误;乙醇和乙酸互溶不分层,不能用分液法分离, B 项错误; SO_2 能使品红溶液褪色,表现 SO_2 的漂白性,与酸性无关, C 项错误; O_2 难溶于水,可以用排水量气法测量 O_2 的体积, D 项正确。
4. C **【解析】** 装置中导气管下端伸入液面以下,无法导出 SO_2 气体,还会造成安全事故,故 A 项错误;苯的密度比水小且不溶于水,应先从下口放出水层恰至分界面,关闭旋塞,再从上口倒出苯层,故 B 项错误; HCl 极易溶于水,可用水吸收并用倒扣的漏斗防倒吸,故 C 项正确;盐酸应盛装在酸式滴定管中,故 D 项错误。
5. A **【解析】** 石灰水中的溶质为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,能与碳酸钠和碳酸氢钠反应生成碳酸钙,二者均生成白色沉淀,不能达到鉴别的目的, A 错误; Fe^{2+} 变质后会生成 Fe^{3+} ,可以利用 KSCN 溶液鉴别,现象为溶液变成红色,可以达到检验的目的, B 正确; Na_2SO_3 被氧化后会变成 Na_2SO_4 ,加入盐酸酸化的 BaCl_2 溶液后,产生白色 BaSO_4 沉淀,可以用来检验 Na_2SO_3 是否被氧化, C 正确;含有醛基的物质可以与银氨溶液反应生成银单质,可以用来检验乙醇中是否混有乙醛, D 正确。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

命题角度一

例 1 A **【解析】** 粗苯甲酸中含有少量氯化钠和泥沙,需要利用重结晶来提纯苯甲酸,具体操作为加热溶解、趁热过滤和冷却结晶,此时利用的玻璃仪器有酒精灯、漏斗、烧杯、玻璃棒, A 选项装置选择不合理;蒸馏法需要用到温度计以测量蒸气温度、蒸馏烧瓶用来盛装混合溶液、锥形瓶用于盛装收集到的馏分, B 选项装置选择合理;浓硫酸催化乙醇制乙烯需要控制反应温度为 170°C ,蒸馏烧瓶盛装乙醇和浓硫酸,利用温度计测量反应体系的温度, C 选项装置选择合理;酸碱滴定法测定 NaOH 溶液浓度,需用酸式滴定管、碱式滴定管、锥形瓶等, D 选项装置选择合理。

迁移应用 B **【解析】** 将 2-甲基-1-丙醇和 POCl_3 溶于盛在三口烧瓶中的 CH_2Cl_2 中,搅拌、加热回流(反应装置中的球形冷凝管用于回流),制备产物, A 项正确;产生的 HCl 可用 NaOH 溶液吸收,但要防止倒吸,导气管不能直接插入 NaOH 溶液中, B 项错误;分液收集 CH_2Cl_2 层,需用到分液漏斗,振荡时需将分液漏斗倒转过来, C 项正确;蒸馏时需要用温度计控制温度,冷凝水从下口进、上口出, D 项正确。

命题角度二

例 2 B **【解析】** 苯甲酸微溶于冷水,可溶于热水。粗苯甲酸中混有泥沙和氯化钠,加水、加热溶解,苯甲酸、 NaCl 溶解在水中,泥沙不溶,从而形成悬浊液;趁热过滤出泥沙,同时防止苯

甲酸结晶析出;将滤液冷却结晶,大部分苯甲酸结晶析出,氯化钠仍留在母液中;过滤、用少量冷水洗涤,便可得到纯净的苯甲酸。操作 I 中,为减少能耗、减少苯甲酸的溶解损失,溶解所用水的量需加以控制,可依据苯甲酸的大致含量、溶解度等估算加水量, A 正确;操作 II 趁热过滤的目的是除去泥沙,同时防止苯甲酸结晶析出, NaCl 含量少,通常不结晶析出, B 不正确;操作 III 缓慢冷却结晶,可形成较大的苯甲酸晶体颗粒,同时可减少杂质被包裹在晶体颗粒内部, C 正确;苯甲酸微溶于冷水,可溶于热水,所以操作 IV 可用少量冷水洗涤晶体,既可去除晶体表面吸附的杂质离子,又能减少溶解损失, D 正确。

迁移应用 1 C **【解析】** 由题给流程可知,向甲苯、苯胺、苯甲酸的混合溶液中加入盐酸,盐酸将微溶于水的苯胺转化为易溶于水的苯胺盐酸盐,分液得到水相 I 和有机相 I;向水相 I 中加入氢氧化钠溶液将苯胺盐酸盐转化为苯胺,再分液得到苯胺粗品;向有机相 I 中加入水洗涤除去混有的盐酸,分液得到废液和有机相 II,向有机相 II 中加入碳酸钠溶液将微溶于水的苯甲酸转化为易溶于水的苯甲酸钠,分液得到甲苯粗品②和水相 II;向水相 II 中加入盐酸,将苯甲酸钠转化为苯甲酸,再经过滤得到苯甲酸粗品。

苯胺分子中含有的氨基能与盐酸反应,但不能与氢氧化钠溶液反应,故 A 错误;由分析可知,由①得到苯胺粗品的分离方法为分液,由③得到苯甲酸粗品的分离方法为过滤,获取两者的操作方法不同,故 B 错误;由分析可知,苯胺粗品、甲苯粗品、苯甲酸粗品依次由①②③获得,故 C 正确;由分析可知,①为两相,③为两相,而②为甲苯,只有一相,故 D 错误。

迁移应用 2 B **【解析】** 若原溶液中存在硝酸根离子,可以和 Fe^{2+} 反应生成 Fe^{3+} ,故不能验证原溶液中含有亚硝酸根离子, A 错误;涂改液与 KOH 溶液混合加热可得 KCl 于溶液中,取上层清液,硝酸酸化后,加入硝酸银溶液,出现白色沉淀,证明有氯元素存在, B 正确;浓盐酸也能与 KMnO_4 发生反应,使溶液紫色褪去, C 错误;乙醇和水均会与金属钠发生反应生成氢气,故不能说明乙醇中含有水, D 错误。

高考 精准练

精准试题 明析考向 精准训练

1. C **【解析】** 由于浓硝酸见光易分解,故浓硝酸需在棕色细口瓶中避光保存, A 正确;氢氧化钠固体能与玻璃中的 SiO_2 反应,故氢氧化钠固体保存在广口塑料瓶中, B 正确;四氯化碳是一种有机溶剂,易挥发,且能够溶解塑料,故其不能保存在广口塑料瓶中,应该保存在细口玻璃瓶中, C 错误;高锰酸钾固体受热后易分解,故需在棕色广口瓶中、阴冷处密封保存, D 正确。
2. D **【解析】** 四氯化碳和水不互溶,溴在四氯化碳中的溶解度大于在水中的溶解度,则装置甲能达到用四氯化碳萃取溴水中溴的实验目的,故 A 不符合题意;盛有饱和食盐水的洗气瓶能用于除去氯化氢气体,盛有浓硫酸的洗气瓶能用于干燥氯气,则装置乙能达到除去氯气中的氯化氢气体并干燥的实验目的,故 B 不符合题意;铁丝网在氯化钠溶液中发生吸氧腐

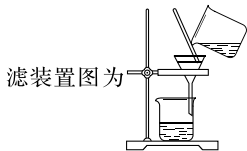
蚀会使试管内气体的物质的量减小,气体压强减小,红墨水会进入导气管中形成一段液柱,则装置丙能达到验证铁的吸氧腐蚀的实验目的,故C不符合题意;由图可知,装置丁向下排空气法收集氨气的试管中没有排出气体的出口,且导管应伸入倒置试管底部,则装置丁不能达到实验室制备少量氨气的实验目的,故D符合题意。

3. D 【解析】将黑木耳灰化,应该在坩埚中灼烧,装置图为



,选用的仪器有①②⑥⑦⑨,A正确;用胶头滴管把浓

硝酸滴入木耳灰,使木耳灰溶解,用过滤的方法获得滤液,过



滤装置图为,选用的仪器有④⑤⑦⑩,B正确;检

验滤液中的 Fe^{3+} ,取少量滤液于试管中,用胶头滴管滴加几滴KSCN溶液,若溶液变红说明含有 Fe^{3+} ,选用③⑧⑩,C正确;利用题述仪器进行硫酸铜结晶水含量的测定,需要称重,缺少天平,还需要干燥器冷却干燥,D错误。

4. C 【解析】新制氯水中含有漂白性物质次氯酸,能使有色物质褪色,不能检测某新制氯水的pH,A错误;挥发的乙醇也会使酸性高锰酸钾溶液褪色,干扰乙烯的检验,B错误;盐酸和碘化钠不反应、和硝酸银生成氯化银白色沉淀、和碳酸钠生成二氧化碳气体,能鉴别,C正确;该实验现象是先产生AgCl白色沉淀,但 $K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$,氯化银、铬酸银两种沉淀的类型不同,不能通过该实验比较 $K_{sp}(\text{AgCl})$ 与 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ 的大小,D错误。

微专题 22 简单实验方案设计与评价

高考 怎么考

基础性 综合性 应用性 创新性

1. C 【解析】红磷可被氧气氧化,表面有杂质,使用前应先洗涤除去表面杂质,便于制备高纯白磷,A正确;在加热条件下,红磷与水、氧气会发生反应,因此,将红磷转入装置,抽真空后加热外管以去除水和氧气,B正确;从a口通入冷凝水,冷凝管的外管无法充满冷凝水,应从b口通入冷凝水,将冷凝管的内、外管均充满冷凝水,起到更好的冷凝效果,C错误;升温使红磷转化为 $\text{P}_4(\text{g})$,再在冷凝管外壁凝华得到白磷,白磷易被空气中的氧气氧化,易自燃,因此冷却后在氮气氛围下收集白磷,D正确。
2. D 【解析】浓盐酸易挥发,制备的氯气中含有HCl,可用饱和食盐水除去HCl, Cl_2 可用浓硫酸干燥,A装置能达到实验目的,故A不符合题意;氯气的密度大于空气,用向上排空气法收集,B装置能收集氯气,故B不符合题意;湿润的红布条褪色,干燥的红布条不褪色,可验证干燥的氯气不具有漂白性,故C不符合题意;氯气在水中的溶解度较小,应用NaOH溶液吸收尾气,D装置不能达到实验目的,故D符合题意。
3. C 【解析】酸碱中和滴定操作中没有很好的保温措施,热量

损失较多,不能用于测定中和反应的反应热,A错误; NaClO 和 Na_2SO_3 反应无明显现象,无法根据现象判断浓度对化学反应速率的影响,B错误;将 Na_2CO_3 溶液与 BaCl_2 溶液混合,反应后静置,向上层清液中滴加1滴 Na_2CO_3 溶液,若有浑浊产生,则说明 Ba^{2+} 没有沉淀完全,反之,则沉淀完全,C正确;检验淀粉是否发生了水解,应检验是否有淀粉的水解产物(葡萄糖)存在,可选用银氨溶液或新制氢氧化铜悬浊液,碘水是用来检验淀粉的试剂,可用于检验淀粉是否完全水解,D错误。

4. C 【解析】向待测液中滴加KSCN溶液,若变红则 FeSO_4 被氧化,A正确;实验室制备的氯气还带有水蒸气以及挥发出来的HCl,通过饱和食盐水可除去HCl,通过浓硫酸可干燥氯气,B正确;测定NaOH溶液的pH,若将待测液滴在湿润的pH试纸上,会使得测定的pH偏小,C错误;向工业酒精中加入生石灰(CaO),氧化钙与水反应生成氢氧化钙,利用氢氧化钙与乙醇的沸点相差很大可采用蒸馏使两者分离,D正确。

高考 考什么

必备知识 关键能力 学科素养

命题角度一

例1 B 【解析】由反应方程式可知,生成物中含有水,若将水分离出去,可促进反应正向进行,该反应选择以共沸体系带水从而促使反应正向进行,A正确;乙酸异戊酯的沸点为 142°C ,环己烷的沸点是 81°C ,环己烷-水的共沸体系的沸点为 69°C ,可以将温度控制在 $69\sim 81^\circ\text{C}$ 之间,不需要严格控制在 69°C ,B错误;接收瓶中接收的是环己烷-水的共沸体系,环己烷不溶于水,会出现分层现象,C正确;根据投料量,可估计理论生成水的体积,所以可根据带出水的体积估算反应进度,D正确。

迁移应用 D 【解析】仪器a、b为恒压滴液漏斗,利用碘酸钾与硫化氢气体体制备碘化钾,由于碘酸钾为溶液,硫化氢为气体,因此需先关闭K制备碘酸钾,然后制备硫化氢并将其通入碘酸钾溶液制备碘化钾,A正确;碘单质溶解后溶液呈棕黄色,随着碘单质与氢氧化钾反应生成无色的碘化钾和碘酸钾,溶液逐渐变为无色,B正确;硫化氢为弱电解质,加入稀硫酸能抑制硫化氢的电离,降低其溶解度,使其逸出被丙中NaOH溶液吸收,C正确;黄色沉淀为S,4.8 g S为0.15 mol,硫元素由硫化氢中的-2价升高为0价,0.15 mol S转移0.3 mol电子,碘单质最终变为碘化钾,每生成1 mol KI转移1 mol电子,因此共生成0.3 mol KI,质量为49.8 g,D错误。

命题角度二

例2 C 【解析】常温下将铁片分别插入稀硝酸和浓硝酸中,前者产生无色气体,后者无明显现象,是因为稀硝酸与铁片反应生成NO,铁片与浓硝酸发生钝化,导致现象不明显,所以不能通过该实验现象比较浓、稀硝酸的氧化性,故A项错误; Na_2SO_3 样品溶解后加入 BaCl_2 溶液,产生的白色沉淀为 BaSO_3 ,加入浓 HNO_3 ,会将 BaSO_3 氧化为 BaSO_4 ,不能确定样品中是否含有 SO_4^{2-} ,故B项错误;银和 AgNO_3 溶液与铜和 Na_2SO_4 溶液组成原电池,连通后银表面有银白色金属沉

积,铜电极附近溶液逐渐变蓝,说明 Cu 作负极,其金属性比 Ag 强,故 C 项正确;向溴水中加入苯,振荡后静置,水层颜色变浅的原因是苯萃取了溴水中的溴,故 D 项错误。

迁移应用 ①氨水 ②黑色固体全部溶解,产生无色气体,无色气体迅速变为红棕色 ③还原性

【解析】根据“Ag₂O 可溶于氨水”和“黑色固体部分溶解”即可知操作 1 加入试剂是氨水;根据结论“黑色固体是 Ag 和 Ag₂O”可知,加入稀硝酸后的现象是黑色固体全部溶解,产生无色气体 NO,无色气体迅速变为红棕色的 NO₂;黑色固体中 Ag 的存在说明肼具有还原性,Ag₂O 由 AgOH 分解产生,AgOH 的存在说明肼具有碱性。

高考 精准练

精选试题 命题方向 精准训练

- 1. D 【解析】**MnO₂ 和浓盐酸制取氯气,需要加热,图中缺少加热装置,不能制备氯气,A 不符合题意;NO 不能利用排空气法收集,因 NO 与氧气反应,应用排水法收集,B 不符合题意;浓硫酸和硫化氢会发生氧化还原反应,不能用浓硫酸干燥硫化氢气体,C 不符合题意;CaCO₃ 和稀盐酸反应生成二氧化碳,碳酸氢钠饱和溶液可除去 HCl 气体,用浓硫酸干燥后,用向上排空气法收集二氧化碳,D 符合题意。
- 2. C 【解析】**向 NaBr 溶液中滴加过量氯水,溴离子被氧化为溴单质,但氯水过量,再加入淀粉 KI 溶液,过量的氯水可以将碘离子氧化为碘单质,无法证明溴单质的氧化性强于碘单质,A 错误;向蔗糖溶液中滴加稀硫酸,水浴加热后,应加入氢氧化钠溶液使体系呈碱性,若不加氢氧化钠溶液,未反应的稀硫酸会和新制氢氧化铜反应,则不会产生砖红色沉淀,不能说明蔗糖没有发生水解,B 错误;石蜡油加强热,产生的气体能使溴的四氯化碳溶液褪色,说明气体中含有不饱和烃,与溴发生

加成反应使溴的四氯化碳溶液褪色,C 正确;聚氯乙烯加强热产生能使湿润蓝色石蕊试纸变红的气体,说明产生了氯化氢,D 错误。

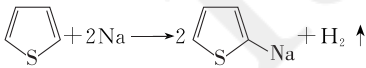
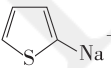
- 3. CD 【解析】**Fe³⁺ 水解使溶液显酸性,SO₃²⁻ 水解使溶液显碱性,两者之间存在相互促进的水解反应,同时 Fe³⁺ 具有氧化性,SO₃²⁻ 具有还原性,两者还会发生氧化还原反应,在同一反应体系中,Fe³⁺ 的水解反应与还原反应共存并相互竞争。Fe³⁺ 的水解反应为吸热反应,加热煮沸可促进水解平衡正向移动,使水解程度加大,生成较多的氢氧化铁胶体,从而使溶液显红褐色,A 正确;在 5 mL FeCl₃ 溶液中滴加 2 滴同浓度的 Na₂SO₃ 溶液,根据现象和分析可知,Fe³⁺ 既发生了水解反应生成红褐色的氢氧化铁,又被 SO₃²⁻ 还原得到 Fe²⁺,加入铁氰化钾溶液后,出现特征蓝色沉淀,B 正确;实验③中在 5 mL Na₂SO₃ 溶液中滴加 2 滴同浓度 FeCl₃ 溶液,根据现象和分析可知,仍发生 Fe³⁺ 的水解反应,而加入的 FeCl₃ 溶液只有 2 滴,所以 Na₂SO₃ 过量,可能与加入的铁氰化钾发生氧化还原反应:SO₃²⁻ + 2[Fe(CN)₆]³⁻ + H₂O = 2[Fe(CN)₆]⁴⁻ + SO₄²⁻ + 2H⁺,无法检测溶液中是否有 Fe²⁺,则无法说明 Fe³⁺ 没有发生还原反应,C 错误;SO₃²⁻ 水解使溶液显碱性,可促进 Fe³⁺ 的水解反应,D 错误。
- 4. D 【解析】**稀硝酸与 Ag 反应的产物应为 NO,在瓶口遇 O₂ 产生 NO₂,A 错误;分析实验②和③,可知③中产生沉淀 AgCl,能够加速 Ag 的溶解,但不能证明 Cl⁻ 具有催化作用,B 错误;该反应的发生主要是因为生成了溶解度较低的 AgI,促进反应正向进行,致使 Ag 溶解,但不能说明氧化性 Ag⁺ > H⁺,C 错误;该探究实验说明溶解银的关键在于试剂的氧化性和能否生成银盐沉淀,D 正确。

综合提能 (四)

化学综合实验

高考 怎么考

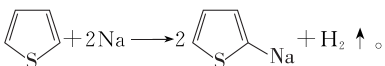
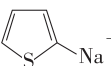
基础性 综合性 应用性 创新性

- 1. (1)c (2)**  中含有 N—H,可以形成分子间氢键,从而使其沸点升高
- (3)**  + 2Na → 2  + H₂ ↑
- (4)**利用分液漏斗将环氧乙烷溶液缓缓加入,并不断搅拌来散热
- (5)**将 2-噻吩乙醇钠水解生成的 NaOH 中和,使水解平衡正向移动,增大反应物的转化率,提高产率
- (6)**球形冷凝管和分液漏斗 除去水
- (7)**70.0%

【解析】(1)步骤 I 制钠砂过程中,液体 A 不能和 Na 反应,而乙醇、水和液氨都能和金属 Na 反应,故选 c。

(2)噻吩沸点低于吡咯()的原因: 中含有 N—H,可以形成分子间氢键,从而使其沸点升高。

(3)步骤 II 中  和 Na 在 10 °C 反应生成 2-噻吩钠和 H₂,化

学方程式为  + 2Na → 2  + H₂ ↑。

(4)步骤 III 中反应放热,为防止温度过高引发副反应,加入环氧乙烷溶液的方法:利用分液漏斗将环氧乙烷溶液缓缓加入,并不断搅拌来散热。

(5)2-噻吩乙醇钠水解生成 2-噻吩乙醇的过程中有 NaOH 生成,用盐酸调节 pH 的目的是将生成的 NaOH 中和,使 2-噻吩乙醇钠的水解平衡正向移动,增大反应物的转化率,提高产率。

(6)步骤 V 中的操作有过滤、蒸馏。蒸馏的过程中需要直形冷凝管,不能用球形冷凝管,无需使用的是球形冷凝管和分液漏斗;向有机相中加入无水 MgSO₄ 的作用是除去水。

(7)步骤 I 中向烧瓶中加入 300 mL 液体 A 和 4.60 g 金属钠,Na 的物质的量为 $\frac{4.60 \text{ g}}{23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.2 \text{ mol}$,步骤 II 中 Na 完全反应,根据反应原理可知,理论上可以生成 0.2 mol 2-噻吩乙

醇,产品的产率为 $\frac{17.92\text{ g}}{0.2\text{ mol}\times 128\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 100\%=70.0\%$ 。

2. (1) $2\text{Al}+2\text{OH}^{-}+6\text{H}_2\text{O}\longrightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}+3\text{H}_2\uparrow$
(2)取最后一次洗涤液于试管中,若用 pH 试纸测得 $\text{pH}=7$,则证明洗涤干净,若测得 $\text{pH}>7$,则没有洗涤干净
(3)C (4)B (5)恒压滴液漏斗
(6)排尽装置中的空气,防止雷尼 Ni 自燃
(7)管道中气流不稳,不利于监测反应过程
(8)集气管中液面不再改变

【解析】(1)铝可以和氢氧化钠溶液反应生成四羟基合铝酸钠和氢气,离子方程式为 $2\text{Al}+2\text{OH}^{-}+6\text{H}_2\text{O}\longrightarrow 3\text{H}_2\uparrow+2[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$ 。(2)由于水洗之前是碱洗,此时溶液显碱性,故可以测洗涤液的 pH 来判断是否洗净,具体方法为取最后一次洗涤液于试管中,用玻璃棒蘸取并点到广泛 pH 试纸上,若测得 $\text{pH}=7$,则证明洗涤干净,若 $\text{pH}>7$,则没有洗涤干净。(3)根据题给信息可知,邻硝基苯胺在极性有机溶剂中更有利于反应的进行,在丙酮、四氯化碳、乙醇、正己烷中极性较强的为乙醇,故选 C。(4)向集气管中充入 H_2 时,氢气从左侧进入,向下进入集气管,上口封闭,则当由集气管向装置 II 供气,此时孔路位置需调节为 H_2 由下方的集气管向右进入装置 II,另一口封闭,则选择 B。(5)由图可知,仪器 M 的名称是恒压滴液漏斗。(6)根据题给信息可知,雷尼 Ni 暴露在空气中可以自燃,故反应前向装置 II 中通入 N_2 一段时间,排尽装置中的空气。(7)如果将三颈瓶 N 中的导气管口插入液面以下,则会在三颈瓶中产生气泡,从而导致管道中气流不稳,不利于监测反应过程。(8)反应完成后,氢气不再被消耗,则集气管中液面不再改变。

高考 考什么

必备知识·关键能力·学科素养

提能点 1 仪器装置的作用、选择与连接

1. (1)①aefbcghd 使玻璃塞上的凹槽(或小孔)对准漏斗颈部的小孔 ②使氨盐水雾化,可增大其与二氧化碳的接触面积,提高反应效率和产率
(2)a $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}+4\text{SOCl}_2\longrightarrow \text{FeCl}_2+4\text{SO}_2\uparrow+8\text{HCl}\uparrow$
冷凝回流 SOCl_2 ⑥⑩③⑤ CCl_4

【解析】(1)①要制备 NaHCO_3 ,需先选用装置 A 制备二氧化碳,然后通入饱和碳酸氢钠溶液中除去二氧化碳中的 HCl ,后与饱和氨盐水充分接触来制备 NaHCO_3 ,其中过量的二氧化碳可被氢氧化钠溶液吸收,也能充分利用二氧化碳制备得到少量 NaHCO_3 ,最后用饱和食盐水除去挥发出来的少量 NH_3 ,所以按气流方向正确的连接顺序应为 aefbcghd;为使 A 中分液漏斗内的稀盐酸顺利滴下,可将分液漏斗上部的玻璃塞打开或使玻璃塞上的凹槽(或小孔)对准漏斗颈部的小孔。②B 中的雾化装置使氨盐水雾化,可增大其与二氧化碳的接触面积,提高反应效率和产率。(2) SOCl_2 与 H_2O 反应生成两种酸性气体(SO_2 和 HCl), $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 SOCl_2 制备无水 FeCl_2 的反应原理为 SOCl_2 吸收 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 受热失去的结

晶水生成 SO_2 和 HCl , HCl 可抑制 FeCl_2 的水解,从而制得无水 FeCl_2 。实验开始时先通 N_2 ,排尽装置中的空气,一段时间后,先加热装置 a,使 SOCl_2 气体充满 b 装置后再加热 b 装置,装置 b 中发生反应的化学方程式为 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}+4\text{SOCl}_2\longrightarrow \text{FeCl}_2+4\text{SO}_2\uparrow+8\text{HCl}\uparrow$;装置 c、d 的共同作用是冷凝回流 SOCl_2 。组装蒸馏装置对 TiCl_4 、 CCl_4 混合物进行蒸馏提纯,按由下而上、从左到右的顺序组装,安装顺序为①⑨③,然后连接冷凝管,蒸馏装置中应选择直形冷凝管⑥、不选用球形冷凝管⑦,接着连接尾接管⑩, TiCl_4 极易水解,为防止外界水蒸气进入,最后连接③⑤,安装顺序为①⑨③⑥⑩③⑤;由于 TiCl_4 、 CCl_4 分子结构相似, TiCl_4 的相对分子质量大于 CCl_4 , TiCl_4 分子间的范德华力较大, TiCl_4 的沸点高于 CCl_4 ,故先蒸出的物质为 CCl_4 。

2. I. (1)分液漏斗 (2)B C D (3)C 装置前连接 B 的作用是干燥氮气,C 装置后连接 B 的作用是吸收 D 中挥发出来的水蒸气 石蜡 II. (1) $\text{MnO}_2+4\text{H}^{+}+2\text{Cl}^{-}\xrightarrow{\Delta}\text{Mn}^{2+}+\text{Cl}_2\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$ 蒸馏烧瓶 (2)afgihbejkd(e)
(3)吸收多余的氯气,并防止空气中的水蒸气进入具支试管
 $\text{SnCl}_4+2\text{H}_2\text{O}\longrightarrow \text{SnO}_2\downarrow+4\text{HCl}\uparrow$ (4)冷凝回流

【解析】I. (1)根据装置图,装饱和 NH_4Cl 溶液的仪器是分液漏斗。(2)氯化锂在空气中易潮解,为防止氯化锂潮解,C 装置前后都要连接干燥装置。A 制备 N_2 ,B 干燥 N_2 ,C 中锂与氮气反应生成 Li_3N ,C 装置后再次连接 B 防止 D 中水蒸气进入 C 使 Li_3N 潮解,最后用 D 收集未反应的氮气,按气流从左至右,装置的连接顺序为 $\text{A}\rightarrow\text{B}\rightarrow\text{C}\rightarrow\text{B}\rightarrow\text{D}$ 。(3)仪器连接中两个 B 装置的作用:C 装置前连接 B 的作用是干燥氮气,C 装置后连接 B 的作用是吸收 D 中挥发出来的水蒸气,防止水蒸气进入 C 使 Li_3N 潮解。锂的密度小于煤油,实验室中锂保存在石蜡中。

II. 甲装置为浓盐酸和 MnO_2 共热制取氯气,制取的氯气中含有杂质 HCl 和 H_2O ,先通过丁装置的饱和食盐水除去 HCl ,再通过戊装置的浓硫酸除去 H_2O ,得到干燥纯净的氯气,在乙装置中和锡反应生成 SnCl_4 , SnCl_4 沸点较低,用己装置冷凝收集,因为 SnCl_4 易发生水解,所以装置最后接盛有碱石灰的干燥管,可以防止水蒸气进入装置,也可以吸收尾气中的氯气,防止污染空气。(1)甲装置为浓盐酸和 MnO_2 共热制取氯气,发生反应的离子方程式为 $\text{MnO}_2+4\text{H}^{+}+2\text{Cl}^{-}\xrightarrow{\Delta}\text{Mn}^{2+}+\text{Cl}_2\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$,仪器 A 为蒸馏烧瓶。(2)根据以上分析,装置连接为甲 $\rightarrow$ 丁 $\rightarrow$ 戊 $\rightarrow$ 乙 $\rightarrow$ 己 $\rightarrow$ 丙,接口顺序为 afgihbejkd(e)。(3)因为 SnCl_4 易发生水解,反应方程式为 $\text{SnCl}_4+2\text{H}_2\text{O}\longrightarrow \text{SnO}_2\downarrow+4\text{HCl}\uparrow$,所以装置最后接盛有碱石灰的干燥管,可以防止空气中的水蒸气进入装置,也可以吸收尾气中的氯气,防止污染空气。(4) SnCl_4 沸点较低,用己装置冷凝收集,所以仪器 B 的作用是冷凝回流。

提能点 2 实验条件的控制及原因表述

1. (1)圆底烧瓶 b (2)干燥气体 (3)暴沸

(4)使溶液受热均匀 (5)磷酸晶体

(6)B (7)磷酸可与水分子间形成氢键

【解析】空气通过氯化钙除水,经过安全瓶后通过浓硫酸除水,然后通过五氧化二磷,干燥的空气流入毛细管对烧瓶中的溶液进行搅拌,同时还具有加速水逸出和防止暴沸的作用,将85%磷酸溶液进行减压蒸馏除水、结晶除杂得到纯磷酸。

(1)由仪器构造可知,仪器A为圆底烧瓶,仪器B为直形冷凝管,冷凝水应从b口进、a口出,形成逆流冷却,使冷却效果更好。(2)纯磷酸制备过程中要严格控制温度和水分,因此五氧化二磷的作用为干燥气体。(3)空气流入毛细管可以对烧瓶中的溶液进行搅拌,使受热均匀,同时还具有加速水逸出和防止暴沸的作用。(4)升高温度能提高除水速度,而纯磷酸制备过程中要严格控制温度,水浴加热可以避免直接加热造成的温度不可控性,使溶液受热均匀。(5)过饱和溶液暂时处于亚稳态,当加入一些晶体或晃动时可使此状态失去平衡,过多的溶质就会结晶,因此可向磷酸的过饱和溶液中加入磷酸晶体促进其结晶。(6)纯磷酸纯化过程中,温度低于21℃易形成 $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (熔点为30℃),高于100℃则发生分子间脱水生成焦磷酸,纯磷酸的熔点为42℃,因此过滤磷酸晶体时,除了需要干燥的环境外,还需要控制温度为30~35℃,答案

选B。(7)磷酸的结构简式为 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}-\text{OH}$,分子中含羟

基,可与水分子间形成氢键,因此磷酸中少量的水极难除去。

2. (1)防止温度过高,反应速率过快

(2)加入过量氯化钠可产生过量的氯化氢气体,使更多的 CrO_3 参与反应

(3)将 CrO_2Cl_2 迅速冷凝便于收集,减缓铬酰氯挥发,提高产率

(4)b 吸收未参与反应的HCl气体和逸出的铬酰氯蒸气,防止空气中的水蒸气进入装置

【解析】(1)该反应过程中要冷凝生成的 CrO_2Cl_2 ,反应速率不能过快,浓硫酸在反应前应装入冰箱中冷却至0℃左右,其目的是防止温度过高,反应速率过快。(2) CrO_3 与氯化氢气体反应的方程式为 $\text{CrO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$,加入过量氯化钠可产生过量的氯化氢气体,使更多的 CrO_3 参与反应。(3) CrO_2Cl_2 的沸点为117℃,反应结束后,用电热套加热装置A,收集117℃左右的馏分,收集装置选用冰水浴的目的是将 CrO_2Cl_2 迅速冷凝便于收集,减缓铬酰氯挥发,提高产率。(4)装置C的作用是吸收未参与反应的HCl气体和逸出的铬酰氯蒸气,防止空气中的水蒸气进入装置,可以用碱性的碱石灰来吸收,a中无水氯化钙不能吸收酸性气体,d装置没有防倒吸设置,c中不能防止水蒸气进入收集装置,故选b。

模型构建与素养提升——化学综合实验

【思维模型构建】

(1)油 (2)球形冷凝管 a (3)防止暴沸 (4) $\text{FeCl}_2(\text{Fe}^{2+})$

可行,因空气中的氧气能将 $\text{FeCl}_2(\text{Fe}^{2+})$ 氧化成 $\text{FeCl}_3(\text{Fe}^{3+})$,从而实现循环 (5) $\text{FeCl}_3(\text{Fe}^{3+})$ 水解 (6)a (7)b

【解析】该实验步骤中,加热冰乙酸、水及 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合物至沸腾,冰乙酸的沸点为118℃,应选择油作为热传导介质。(2)仪器B为球形冷凝管,为提高冷凝效率,应选择低进高出,故应从a口通入冷凝水。(3)溶液沸腾时加入固体,容易引起暴沸,故其主要目的是防止暴沸。(4) FeCl_3 为氧化剂,其还原产物应为 FeCl_2 。若将实验改进:采用催化量的 FeCl_3 并通入空气制备二苯乙二酮,空气可将还原产物 FeCl_2 氧化为 FeCl_3 , FeCl_3 再次参与氧化安息香,使 FeCl_3 循环利用,故方案可行。(5) Fe^{3+} 容易水解,故乙酸的另一主要作用是防止 Fe^{3+} 水解。(6)由已知信息可知:安息香难溶于冷水,溶于热水、乙醇、乙酸,而二苯乙二酮不溶于水,溶于乙醇、苯、乙酸,故应选择热水除去粗品中少量未氧化的安息香。(7)由方程式可知,1 mol 安息香($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$)理论上将制得1 mol 二苯乙二酮($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$),2 g 安息香理论上将制得 $\frac{2 \times 210}{212}$ g 二

苯乙二酮,故产率为 $\frac{1.6 \text{ g}}{\frac{2 \times 210}{212} \text{ g}} \times 100\% \approx 80.76\%$ 。

【核心素养提升】

1. (1) $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ (2)③① (3)a、b c、d

(4)防止外界水蒸气进入C中使催化剂中毒

(5)适当升温加快反应速率,同时防止温度过高 H_2O_2 分解(或适当升温提高催化剂活性,合理即可)

(6) $\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{乙基蒽醌}]{\text{Ni}} \text{H}_2\text{O}_2$ (7)17%

【解析】(2)制取的 H_2 中混有的 H_2O 和HCl容易使Ni催化剂中毒,需依次通过装有饱和食盐水和浓硫酸的洗气瓶除去。

(3)开始制备时,打开活塞a、b,A中产生的 H_2 进入C中,在Ni催化作用下与乙基蒽醌反应生成乙基蒽醇,一段时间后,关闭a,仅保持活塞b打开,抽出残留气体 H_2 ,随后关闭活塞b,打开活塞c、d,将 O_2 通入C中与乙基蒽醇反应生成乙基蒽醌和 H_2O_2 。

(4) H_2O 容易使Ni催化剂中毒,实验中需要使C装置保持无水环境,F的作用为防止外界水蒸气进入C中。

(7)滴定反应的离子方程式为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$,可得关系式: $2\text{KMnO}_4 \sim 5\text{H}_2\text{O}_2$ 。三组数据中20.90 mL 偏差较大,应舍去,故消耗酸性高锰酸钾标准溶液的平均体积为20.00 mL, H_2O_2 的质量分数 $w = \frac{20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{5}{2} \times \frac{100 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.50 \text{ g}} \times 100\% = 17\%$ 。

2. (1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 4\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO} \uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$

(2)硫化钠粗品中常含有一定量的煤灰及重金属硫化物等杂质,这些杂质可以直接作沸石 增大冷凝管的进水量,降低回流温度等

(3)回流时间过长,硫化钠易被空气氧化 D

(4)减少硫化钠和空气接触,防止硫化钠被氧化,防止滤液快速冷却 重金属硫化物、煤灰 温度逐渐恢复至室温

(5)冷乙醇

【解析】(1)工业上常用芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和煤粉在高温下生产硫化钠,同时生产CO,根据得失电子守恒,反应的化学方程式为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 4\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO} \uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$ 。

(2)由题干信息,生产的硫化钠粗品中常含有一定量的煤灰及重金属硫化物等杂质,这些杂质可以直接作沸石,因此回流前无需加入沸石;若气流上升过高,可增大冷凝管的进水量,或降低热源温度,使气压降低。

(3)回流时间不宜过长,以减少回流时带入过多空气,将 Na_2S

氧化。回流结束后,先停止加热,再移去水浴,最后关闭冷凝水,故正确的顺序为①③②。

(4)硫化钠易溶于热乙醇,使用锥形瓶可减少硫化钠与空气接触,防止硫化钠被氧化,同时防止滤液快速冷却;重金属硫化物难溶于乙醇,故过滤除去的杂质为重金属硫化物和煤灰;由于硫化钠易溶于热乙醇,过滤后温度逐渐恢复至室温,滤纸上便会析出大量晶体。

(5)乙醇与水互溶,硫化钠易溶于热乙醇,实验室用95%乙醇重结晶纯化硫化钠,说明硫化钠在乙醇中的溶解度受温度影响较大,用少量冷乙醇洗涤,可以减少洗涤时的损失,同时乙醇易挥发,可以加快干燥。