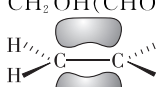
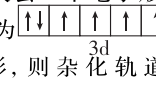
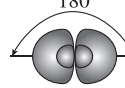
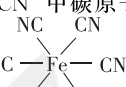
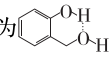
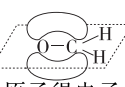
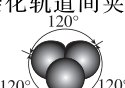




限时集训(一)

1. B 【解析】烟花利用了金属元素的焰色试验,不一定为金属单质,A错误;玻璃钢是指由树脂与玻璃纤维复合而成的复合材料,B正确;光伏材料为高纯度硅单质,C错误;聚合物均为混合物,D错误。
2. A 【解析】石墨烯是碳单质,A错误;氯气可对自来水消毒,ClO₂是国际上公认的安全、无毒的绿色消毒剂,可代替氯气用于自来水消毒,B正确;芳纶纤维属于有机高分子材料,C正确;液晶不是液态的晶体,液晶是介于液态和晶态之间的物质状态,D正确。
3. B 【解析】同分异构体是分子式相同、结构不同的化合物,淀粉和纤维素虽都用(C₆H₁₀O₅)_n表示,但由于n值不同,分子式不同,故不是同分异构体,A错误;兽皮的主要成分属于蛋白质,B正确;铁、镍、钴不是主族元素,C错误;氮化硼陶瓷属于新型无机非金属材料,D错误。
4. D 【解析】聚氨酯(PU)是有机高分子材料,A正确;聚合硫酸铁[Fe₂(OH)₄(SO₄)₃]_n中含有Fe³⁺,Fe³⁺水解生成Fe(OH)₃胶体,可净水但不起杀菌作用,B正确;高温、紫外线、75%的酒精溶液均可使蛋白质变性,灭活病毒,C正确;熟石灰无吸水性,不可用作食品干燥剂,D错误。
5. A 【解析】石英的主要成分是SiO₂,SiO₂由大量的硅氧四面体基本单元构成,A正确;瓷器中含有各种氧化物,故为混合物,B错误;瓷器的主要成分是硅酸盐,C错误;氧化铁是红棕色粉末,不会导致青釉器颜色为青色,D错误。
6. B 【解析】丝线是一种用蚕丝制成的线,主要成分是蛋白质,A正确;生产陶瓷的主要原料是黏土,不需要使用石灰石,B错误;银的金属活动性顺序在氢后面,故银质材料在常温下化学性质比较稳定,C正确;黑茶制作的基本工艺流程是杀青、初揉、渥堆、复揉、烘焙,其中渥堆是发酵工序,涉及氧化还原反应,D正确。
7. C 【解析】NH₃是非电解质,但HN₃是弱酸,属于电解质,A错误;CuCl难溶于水,且与CuCl₂不互为同素异形体,B错误;炔烃含有碳碳三键,属于不饱和和烃,难溶于水,C正确;由题给信息可知,该点击反应的产物为,反应类型为加成反应,D错误。
8. A 【解析】次氯酸分子的电子式为H:O:Cl:,A错误;球棍模型是用球表示原子、用棍表示化学键的模型,丙烷分子的球棍模型为,B正确;Na为11号元素,原子结构示意图为(+11)2 8 1,C正确;核素的表示方法为元素符号左下角为质子数,左上角为质量数,原子核内有10个中子的氧原子为¹⁸O,D正确。
9. D 【解析】Cr元素基态原子的3d能级为半充满稳定结构,电子排布式为1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹,Cr元素基态原子的价层电子排布为3d⁵4s¹,A错误;NaOH为离子化合物,电子式为Na⁺[:O :H]⁻,B错误;葡萄糖的结构简式为CH₂OH(CHOH)₄CHO,C错误;乙烯分子中的π键为,D正确。
10. C 【解析】NCl₃中氯原子也达到8电子结构,电子式为:Cl:N:Cl:,A错误;镁原子最外层电子是3s电子,s电子云轮廓图是球形,B错误;溴乙烷的结构简式为CH₃CH₂Br,空间填充模型为,C正确;乙酸甲酯的结构简式为CH₃COOCH₃,D错误。

11. B 【解析】铁原子失去2个电子形成亚铁离子,基态Fe²⁺的价层电子排布图为,A错误;CN⁻中C为sp杂化,呈直线形,则杂化轨道的电子云轮廓图为,B正确;¹⁵N原子中有7个质子、7个电子,原子结构示意图为(+7)2 5,C错误;KFe[Fe(CN)₆]中阴离子为[Fe(CN)₆]³⁻,其中Fe³⁺提供空轨道,CN⁻中碳原子提供孤电子对,从而形成配位键,结构简式为,D错误。
12. A 【解析】N₂H₄又名联氨,N₂H₄可以看作是两个—NH₂构成,即N₂H₄的结构式为,A正确;中子数为8的氮原子可表示为¹⁵N,B错误;基态氧原子的价层电子排布为2s²2p⁴,C错误;NaCl为离子化合物,其电子式为Na⁺[:Cl :]⁻,D错误。
13. B 【解析】NaCl形成过程中,钠原子失去一个电子形成Na⁺,Cl原子得到一个电子形成Cl⁻,二者结合形成NaCl,A正确;中子数为20的K原子的质量数为20+19=39,符号为³⁹K,B错误;一水合氨为弱电解质,在水溶液中不完全电离:NH₃·H₂O⇌NH₄⁺+OH⁻,所以0.1 mol·L⁻¹的氨水中c(OH⁻)<0.1 mol·L⁻¹,pH≈11.1,C正确;O原子最外层有6个电子,得到两个电子形成O²⁻,结构示意图为(+8)2 8,D正确。
14. C 【解析】邻羟甲基苯酚存在分子内氢键,表示为,A正确;甲醛中存在C=O,其中有1个σ键和1个π键,π键的电子云轮廓图为,B正确;NaCl为离子化合物,钠原子失电子、氯原子得电子,用电子式表示其形成过程为Na+Cl:→Na⁺[Cl]⁻,C错误;草酸是二元酸,分子式为C₂H₂O₄,实验式为CHO₂,D正确。
15. B 【解析】基态V原子的核外电子排布式为1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d³4s²,A错误;sp²杂化轨道是一个s轨道和2个p轨道杂化形成的,杂化轨道间夹角为120°,呈平面三角形,sp²杂化轨道模型为,B正确;Cl₂O分子的中心原子为O原子,空间结构为V形,且Cl原子半径较大,C错误;题中轨道表示式违背了洪特规则,D错误。

限时集训(二)

1. C 【解析】高温下空气中的氮气和氧气反应生成NO、NO与氧气反应生成NO₂,则乙醇汽油的广泛使用不能减少汽车尾气中氮氧化物的排放,A错误;含硫燃料燃烧生成二氧化硫,氧化钙和二氧化硫生成亚硫酸钙,亚硫酸钙被氧气氧化生成硫酸钙,因此燃煤中添加生石灰能起“固硫”作用,可消除SO₂对环境的污染,不能减少CO₂的生成,B错误;酚醛树脂为苯酚和甲醛通过缩聚反应生成的有机物,属于有机高分子材料,C正确;螺旋碳纳米管与石墨烯均是碳单质,互为同素异形体,D错误。
2. A 【解析】因海水提取粗食盐后得到的母液中含有溴离子,故通常以海水提取粗食盐后得到的母液为原料提取溴,A正确;硫酸铝在溶液中水解使溶液呈酸性,酸性溶液能与铁反应,碳酸氢钠在溶液中水解使溶液呈碱性,碱性溶液能与玻璃中的二氧化硅反应,则应在泡沫灭火器的铁制外筒中贮存碳酸氢钠溶液,在玻璃内筒中贮存硫酸铝溶液,B错误;“绿色化学”的核心是利用化学原理从源头上减少或消除工业生产对环境的污染,C错误;氢氧化钠碱性过强,不能用于治疗胃酸过多,D错误。

3. A 【解析】废弃的塑料、金属、纸制品及普通玻璃均可回收利用, A 正确;通过清洁煤技术减少煤燃烧污染,但不能减少 CO_2 排放, B 错误;在规定范围内使用食品添加剂对人体健康不会产生不良影响, C 错误;纳米铁粉可以将溶液中的 Cu^{2+} 、 Ag^+ 等重金属离子置换成单质, D 错误。
4. D 【解析】醋酸钠结晶析出时会放热使“热袋”发热,所以可制作市场销售的“热袋”,故 A 正确;头发主要由角蛋白构成,频繁烫发时会使蛋白质变性而对头发造成一定伤害,故 B 正确;味精是一种增味剂,主要成分为谷氨酸钠,现在主要以淀粉为原料通过发酵法生产,故 C 正确;青铜深埋于地下生锈是因为发生了吸氧腐蚀,故 D 错误。
5. D 【解析】酚醛树脂是苯酚和甲醛通过缩聚反应形成的, A 错误;在室内戴医用口罩可阻挡较大分子或颗粒物,但甲醛是小分子,比口罩孔径小,可通过口罩, B 错误; $\text{PM}_{2.5}$ 是直径为 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下的细颗粒物,胶体粒子直径为 $1\sim 100\ \text{nm}$,所以 $\text{PM}_{2.5}$ 分散在空气中可能会形成气溶胶, C 错误;在室内喷洒双氧水可有效除去甲醛,利用了双氧水的强氧化性, D 正确。
6. B 【解析】研发使用高效催化剂,可提高反应速率,但由于催化剂对正、逆反应速率影响相同,因此不能使化学平衡发生移动,故不能提高平衡转化率, A 正确;酿酒中的“酒曲”是指催化剂,而面包工艺中加入的“发酵粉”是发酵的作用,不作催化剂,二者的作用不相同, B 错误; Ag^+ 是重金属离子,能够使细菌、病毒蛋白质发生变性而失去其生理活性,因此“雷霆之星”速清膜采用银离子抗菌技术,可有效防止细菌侵入, C 正确;二氧化硫具有强的还原性,还能抑制某些细菌繁殖,既可以杀菌又可以防止营养成分被氧化, D 正确。
7. C 【解析】钠以盐的形式广泛存在于海水、矿物中,因此钠离子电池相比于锂离子电池,具有原料储量丰富,价格低廉的优点, A 正确;红外光谱可以测定化合物中存在的基团,故通过红外光谱仪可检测球形核酸结构中是否存在磷酸基等官能团, B 正确;纳米酶分散到水中形成的分散系为胶体,本质特征是分散质的粒子直径在 $1\sim 100\ \text{nm}$, C 错误;柔性纤维电池中,正极发生得电子的还原反应, D 正确。
8. A 【解析】石墨烯和碳纳米管均为碳单质,不属于化合物,所以不互为同分异构体, A 错误;晶体硅是制造半导体的材料,常用于制作芯片,太阳能电池板等, B 正确;氮化硅陶瓷属于新型无机非金属材料,具有耐高温、抗氧化、耐磨蚀等优点,可用于制造汽车发动机等, C 正确;不锈钢中加入镍、铬等元素,改变金属材料的组成,使其具有很强的抗腐蚀性, D 正确。
9. D 【解析】战国牛虎铜案属于金属材料, A 错误;《溪山行旅图》为绢本制品,不是硅酸盐材料, B 错误;西汉滇王编钟属于金属材料, C 错误;新石器时代鸡形陶壶为陶制品,属于硅酸盐材料, D 正确。
10. C 【解析】飞絮和马尾的主要成分分别为纤维素和蛋白质, A 错误;金属元素的焰色试验属于物理变化, B 错误;沙里淘金主要利用了金密度大的物理性质, C 正确;乌金指煤,属于一次能源, D 错误。
11. A 【解析】由于瀑布飞泻,水气蒸腾而上,在丽日照耀下,仿佛有座顶天立地的香炉冉冉升起了团团“紫烟”,与碘升华无关, A 错误;沼泽地易产生沼气,其主要成分是 CH_4 ,易燃烧, B 正确;“落汤螃蟹着红袍”,生成了红色物质,故发生化学变化, C 正确;“强烧之,紫青烟起,……云是真硝石也”,利用焰色试验鉴别硝石(KNO_3), D 正确。
12. D 【解析】金化学性质稳定,海昏侯墓出土了大量保存完好的精美金器,这与金单质的惰性有关, A 正确;玉石为矿石,主要成分通常为硅铝酸盐, B 正确;竹筒的主要成分为植物纤维素, C 正确;考古时可利用 ^{14}C 来测定文物的年代, D 错误。
13. B 【解析】在长期的生活和生产实践中,我国古代人们积累了炼锌生产技术, A 正确;冶炼锌的方法为热还原法,冶炼铝的方法为电解法,该方法不能用于炼铝, B 错误;煤燃烧产生高温,为金属冶炼提供足够温度,作燃料,高温下 C 与金属化合物发生反应生成 CO , C 作还原剂, C 正确;“逐层用煤炭”可增大反应物的接触面积,加快反应速率, D 正确。
14. D 【解析】“石灰”指 CaCO_3 ,加热后能制得生石灰,该反应为分解反应,故 A 正确;“石灰水”难溶于水,且浮在水面上,说明密度比水小,且颜色呈黑色,燃烧时火焰明亮,则“石灰水”是指石油,故 B 正确;云、雾是胶体,当阳光穿过时,能产生丁达尔效应,故 C 正确; Fe_3O_4 有磁性,所以“杓”的主要成分为 Fe_3O_4 ,故 D 错误。
15. C 【解析】酒放置时间长,少量的乙醇被氧化为乙酸,乙酸与乙醇生成乙酸乙酯,乙酸乙酯等酯类物质具有香味,故产生香味的原因之一是美酒含有酯类物质, A 正确; KNO_3 溶解度变化受温度的影响大,冬天温度低时从溶液中结晶析出,将得到的晶体再溶解于水中,升高温度蒸发溶剂,得到高温下 KNO_3 的饱和溶液,再降温, KNO_3 又从溶液中结晶析出,这种制取 KNO_3 方法就是重结晶法, B 正确;根据题意,“丹砂(HgS)烧之成水银”,即红色的硫化汞(丹砂)在空气中灼烧有汞生成,常温放置时 Hg 和 S 反应生成 HgS ,发生化学反应,不是升华和凝华过程, C 错误;涉及反应 $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$,为置换反应, D 正确。

1. D 【解析】 $1\ \text{L}\ 0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中含有溶质 Na_2S 为 $0.1\ \text{mol}$, $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 导致溶液中阴离子数目大于 $0.1N_A$, A 错误; $6.4\ \text{g}\ \text{Cu}$ 为 $0.1\ \text{mol}$,在阴极上 Cu^{2+} 得到电子被还原产生铜单质,在阳极上不仅溶解铜变为 Cu^{2+} ,还有活性比 Cu 强的金属如锌、铁等溶解,故阳极生成 Cu^{2+} 数目小于 $0.1N_A$, B 错误; $3.0\ \text{g}\ -\text{CH}_3$ 为 $0.2\ \text{mol}$,每个 $-\text{CH}_3$ 有 9 个电子,故 $0.2\ \text{mol}$ 甲基中含有的电子数为 $1.8N_A$, C 错误;乙酸和葡萄糖的最简式均为 CH_2O ,故 $6.0\ \text{g}$ 乙酸和葡萄糖的混合物可以看作有 $6.0\ \text{g}\ -\text{CH}_2\text{O}$,其物质的量为 $0.2\ \text{mol}$,则其中含有的 C 原子数目为 $0.2N_A$, D 正确。
2. B 【解析】 NO 和 O_2 反应生成 NO_2 , NO_2 可部分转化为 N_2O_4 ,因此 $1\ \text{mol}\ \text{NO}$ 与 $0.5\ \text{mol}\ \text{O}_2$ 混合后分子数小于 N_A , A 错误; $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2\uparrow$,由反应可知 $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$ 质量增加 $2\ \text{g}$ 时,消耗 $1\ \text{mol}\ \text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$,转移电子数为 N_A , B 正确; Cl_2 除与 KI 反应外,还能与水反应,无法确定转移电子数, C 错误;乙醇与乙酸的酯化反应为可逆反应,反应物不能充分反应,因此不能确定乙酸乙酯的分子数, D 错误。
3. B 【解析】 $1\ \text{个}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中含有 12 个 $\text{N}-\text{H}$ σ 键和 4 个配位键,配位键也是 σ 键,故 $1\ \text{mol}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 σ 键的数目为 $16N_A$, A 错误; CH_3CHO 中甲基中碳原子采用 sp^3 杂化,醛基上碳原子采用 sp^2 杂化,故 $44\ \text{g}\ \text{CH}_3\text{CHO}$ 中 sp^3 杂化的碳原子数目为 N_A , B 正确;标准状况下 HF 为液体,故无法用标准状况下的气体摩尔体积计算 $11.2\ \text{L}\ \text{HF}$ 中含有的电子数, C 错误;常温下 Fe 遇浓硝酸发生钝化,将 $56\ \text{g}$ 铁片投入足量浓硝酸中,无法计算反应转移电子数, D 错误。
4. B 【解析】石墨晶体中每个碳原子与 3 个碳原子形成碳碳共价键,每个碳碳共价键为 2 个碳原子所共有,每个碳原子形成的碳碳共价键数为 $3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$,则含 $4.8\ \text{g}$ 碳元素的石墨晶体中的共价键数为 $\frac{4.8\ \text{g}}{12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{3}{2} \times N_A\ \text{mol}^{-1} = 0.6N_A$, A 错误;甲烷和氧气完全燃烧的化学方程式为 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,反应前后分子数不变,则标准状况下,甲烷和氧气的混合气体共 $22.4\ \text{L}$,完全燃烧后产物的分子数为 $\frac{22.4\ \text{L}}{22.4\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}} \times N_A\ \text{mol}^{-1} = N_A$, B 正确; $1\ \text{个}\ \text{D}_2\text{O}$ 中含有的质子数与中子数均为 10,则 $10\ \text{g}$ 的 D_2O 中含有的质子数与中子数均为 $\frac{10\ \text{g}}{20\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 10 \times N_A\ \text{mol}^{-1} = 5N_A$, C 错误;二氧化硫在一定条件下和氧气发生催化氧化生成三氧化硫的反应为可逆反应,可逆反应不可能完全反应,所以常压、 $500\ ^\circ\text{C}$ 、催化条件下, $1\ \text{mol}\ \text{SO}_2$ 和 $0.5\ \text{mol}\ \text{O}_2$ 充入一密闭容器内,充分反应后三氧化硫的分子数小于 $1\ \text{mol} \times N_A\ \text{mol}^{-1} = N_A$, D 错误。
5. A 【解析】由于氢氧化铁胶体粒子是多个 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的集合体,则 $16.25\ \text{g}$ 即 $\frac{16.25\ \text{g}}{162.5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.1\ \text{mol}\ \text{FeCl}_3$ 完全水解形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子数小于 $0.1N_A$, A 正确;已知 $1\ \text{分子甘油(丙三醇)}$ 中含有 3 个羟基,故 $92.0\ \text{g}$ 丙三醇分子中含有的羟基数为 $\frac{92\ \text{g}}{92\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 3 \times N_A\ \text{mol}^{-1} = 3.0N_A$, B 错误;已知标准状况下 SO_3 为固体,故无法计算 $22.4\ \text{L}$ (标准状况)三氧化硫含有的质子数, C 错误;已知反应 $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ 中, $\text{e}^- \sim \text{Cl}_2$,故 $1.0\ \text{mol}\ \text{Cl}_2$ 与足量的 NaOH 反应,转移的电子数为 $1.0N_A$, D 错误。
6. B 【解析】标准状况下,溴单质为液态,无法用标准状况下的气体摩尔体积计算 $2.24\ \text{L}$ 溴单质的物质的量和含有的溴原子数目, A 错误; $1\ \text{个}\ \text{乙烯分子}$ 中含有 4 个 $\text{C}-\text{H}$ σ 键和 1 个 $\text{C}-\text{C}$ σ 键, $2.8\ \text{g}$ 乙烯分子的物质的量为 $0.1\ \text{mol}$,则 $0.1\ \text{mol}$ 乙烯分子中含有 σ 键的数目为 $0.5N_A$, B 正确;缺少溶液的体积,无法计算 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸中含有 Cl^- 的物质的量和数目, C 错误; $1\ \text{mol}\ \text{Cu}$ 与足量 S 完全反应生成 Cu_2S 时转移电子数目为 N_A , D 错误。
7. B 【解析】 $1\ \text{mol}$ 中含有的 σ 键有形成五元环的 $5\ \text{mol}$ 共价键,还有 $5\ \text{mol}\ \text{C}-\text{H}$,所以总数为 $10N_A$, A 错误; $10\ \text{g}\ 46\%$ 乙醇水溶液中,乙醇分子有 $10\ \text{g} \times 46\% = 4.6\ \text{g}$,物质的量为 $0.1\ \text{mol}$,水分子为 $5.4\ \text{g}$ 即 $0.3\ \text{mol}$,含有氧原子为 $0.1\ \text{mol} + 0.3\ \text{mol} = 0.4\ \text{mol}$,数目为 $0.4N_A$, B 正确;在 NO_2 中存在平衡: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$,所以 $0.2\ \text{mol}\ \text{NO}$ 和 $0.1\ \text{mol}\ \text{O}_2$ 混合得到 NO_2 分子数目小于 $0.2N_A$, C 错误;在电解精炼铜中,阳极为粗铜,比铜活泼的杂质金属优先放电,质量减少 $32\ \text{g}$ 时理论上转移电子数目无法计算, D 错误。

8. A 【解析】未指明温度和压强,无法计算气体的物质的量,即无法得出C—H的数目,A错误;呋喃分子式为 C_4H_4O ,所以34 g呋喃分子的物质的量为0.5 mol,1个 C_4H_4O 中含有6个极性键,则0.5 mol呋喃分子含有3 mol极性键,数目为 $3N_A$,B正确;反应中,高锰酸钾中锰元素由+7价降到+2价,100 mL 0.1 mol·L⁻¹酸性KMnO₄溶液中KMnO₄的物质的量为0.01 mol,与足量草酸溶液反应时转移0.05 mol电子,数目为0.05N_A,C正确;S₂和S₈的最简式均为“S”,6.4 g即0.2 mol“S”,含有电子的物质的量为0.2 mol×16=3.2 mol,数目为3.2N_A,D正确。
9. A 【解析】 $n=cV$,该条件下V未知,无法获得铵根离子的物质的量,更无法计算产生NH₃的体积,A项错误;标准状况下,任何气体的摩尔体积均约为22.4 L·mol⁻¹,则该混合气体 $V=nV_m=1\text{ mol}\times 22.4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}=22.4\text{ L}$,B项正确;CO和C₂H₄的摩尔质量均为28 g·mol⁻¹,可看作单一物质进行计算,得 $n(\text{气体})=\frac{m}{M}=\frac{2.8\text{ g}}{28\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.1\text{ mol}$,则混合气体中分子数目为0.1N_A,C项正确;39.0 g Na₂O₂的物质的量为0.5 mol,Na₂O₂~e⁻,所以该反应中转移的电子数目为0.5N_A,D项正确。

限时集训(四)

1. D 【解析】L→N时失掉全部的结晶水,则分解反应为 $NiSO_4\cdot nH_2O\xrightarrow{\Delta}NiSO_4+nH_2O$,根据图像可知,N时剩余固体NiSO₄的质量是15.5 g,失去结晶水的质量是26.3 g-15.5 g=10.8 g,则根据NiSO₄~nH₂O建立等式, $\frac{155}{15.5}=\frac{18n}{10.8}$,解得n=6,A项正确;L→M时失掉结晶水的质量是3.6 g,NiSO₄·6H₂O失去2个结晶水,则固体M的化学式为NiSO₄·4H₂O,B项正确;失重率等于固体失去的质量与原固体质量的比值,则生成固体P时,样品的失重率= $\frac{26.3\text{ g}-7.5\text{ g}}{26.3\text{ g}}\times 100\%\approx 71.5\%$,C项正确;N→P,根据质量比例,可知发生的反应是 $NiSO_4\xrightarrow{\Delta}NiO+SO_3\uparrow$,NiSO₄的摩尔质量是155 g·mol⁻¹,NiO的摩尔质量是75 g·mol⁻¹,所以P→Q固体质量上升,应该是NiO被氧化, $m(\text{Ni})=5.9\text{ g}$,Q中 $m(\text{O})=8.3\text{ g}-5.9\text{ g}=2.4\text{ g}$, $n(\text{Ni}):n(\text{O})=\frac{5.9}{59}:\frac{2.4}{16}=2:3$,则Q为Ni₂O₃,D项错误。
2. B 【解析】290℃时,所得固体的摩尔质量为 $93\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\times\frac{89.25\text{ g}}{100\text{ g}}\approx 83\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,可知固体为CoO_{1.5},即Co₂O₃,A项正确;400℃时,由 $2Co^{3+}\sim 2Cl^{-}\sim Cl_2$ 可得,当标准状况下,4.48 L即0.2 mol黄绿色气体产生时,有0.4 mol Co³⁺转化为0.4 mol Co²⁺,此时溶液中溶质为CoCl₂,根据元素质量守恒可得CoCl₂中 $n(Cl^{-})=0.5\text{ L}\times 5.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}-0.2\text{ mol}\times 2=2.15\text{ mol}$, $n(\text{Co}^{2+})=\frac{2.15}{2}\text{ mol}=1.075\text{ mol}$,400℃产物中 $n[\text{Co}(\text{II})]=1.075\text{ mol}-0.4\text{ mol}=0.675\text{ mol}$,即 $\frac{n[\text{Co}(\text{II})]}{n[\text{Co}(\text{III})]}=\frac{0.675\text{ mol}}{0.4\text{ mol}}=\frac{27}{16}$,B项错误;500℃时,总的钴原子的物质的量为 $\frac{100\text{ g}}{93\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}\approx 1.075\text{ mol}$,质量为1.075 mol×59 g·mol⁻¹=63.425 g,氧原子的质量为86.38 g-63.425 g=22.955 g,氧元素的质量分数为 $\frac{22.955\text{ g}}{86.38\text{ g}}\times 100\%\approx 26.6\%$,C项正确;根据元素守恒可知黄绿色气体为氯气,与NaOH溶液反应生成NaClO,所以Cl₂可以用于工业生产“84”消毒液,D项正确。
3. B 【解析】摩尔盐中含有的是Fe²⁺,不能使用KSCN溶液检验,A错误;摩尔盐在580℃下完全分解,得到红棕色固体为氧化铁,设(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·xH₂O为1 mol,则根据铁元素守恒可知,在580℃完全分解得到的Fe₂O₃为0.5 mol,质量为80 g,由图可知,最终TG=1-9.2%-9.2%-9.2%-52.0%=20.4%,则最初摩尔盐的质量为80 g÷20.4%≈392 g,相对分子质量为392,则通过相对分子质量可知x=6,B正确;加热首先失去结晶水,失去六个结晶水,则失重 $\frac{6\times 18}{392}\times 100\%\approx 27.6\%$,则205~420℃间分解产生的气体为水蒸气,不能使湿润的红色石蕊试纸变蓝,C错误;实验探究摩尔盐在惰性气体氛围中的热分解反应过程,无氧气参与,D错误。

4. C 【解析】Ho(NO₃)₃·nH₂O中 $m(\text{Ho}):m(\text{H}_2\text{O})=11:6$,则有 $n(\text{Ho}):n(\text{H}_2\text{O})=\frac{11}{165}:\frac{6}{18}=1:5$,Ho(NO₃)₃·nH₂O中n值为5,A正确;4.41 g Ho(NO₃)₃·5H₂O的物质的量为 $\frac{4.41\text{ g}}{441\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.01\text{ mol}$,M点减少的质量为4.41 g-3.69 g=0.72 g,减少H₂O的物质的量为 $\frac{0.72\text{ g}}{18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.04\text{ mol}$,故M点物质为Ho(NO₃)₃·H₂O,B正确;Q点剩余物质为3Ho(NO₃)₃·HoONO₃,若M→Q的过程的其他产物为H₂O和NO,只涉及N的化合价降低,没有元素化合价升高,不符合氧化还原反应规律,C错误;由Ho元素守恒 $m(\text{Ho})=0.01\text{ mol}\times 165\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}=1.65\text{ g}$,则 $m(\text{O})=1.89\text{ g}-1.65\text{ g}=0.24\text{ g}$, $n(\text{O})=\frac{0.24\text{ g}}{16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.015\text{ mol}$,所以 $n(\text{Ho}):n(\text{O})=0.01\text{ mol}:0.015\text{ mol}=2:3$,则P点氧化物的化学式为Ho₂O₃,D正确。
5. (1)0.16 (2)偏低
【解析】(1)由题给滴定反应的化学方程式知,样品中抗氧化剂的残留量(以SO₂计算)与I₂的物质的量之比为1:1, $n(\text{SO}_2)=n(\text{I}_2)=0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 0.025\text{ L}=0.000\text{ mol}$,抗氧化剂残留量(以SO₂计算)= $\frac{0.000\text{ mol}\times 64\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.1\text{ L}}=0.16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(2)由于实验过程中有部分HI被氧化生成I₂,发生反应:4HI+O₂→2I₂+2H₂O,要消耗的标准I₂溶液减少,故实验结果偏低。
6. (1)将溶液中过量的Sn²⁺转化为稳定的络离子SnCl₆²⁻,防止干扰Fe²⁺的测定 (2)31.5%
【解析】(1)加入HgCl₂饱和溶液,发生反应 $4Cl^{-}+Sn^{2+}+2HgCl_2\rightleftharpoons SnCl_6^{2-}+Hg_2Cl_2$,据此推测其作用是将溶液中过量的Sn²⁺转化为稳定的络离子SnCl₆²⁻,防止干扰Fe²⁺的测定。(2)根据滴定反应可得关系式:6Fe²⁺~Cr₂O₇²⁻,则有 $n(\text{Fe}^{2+})=6n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})=6\times 0.030\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 50.00\times 10^{-3}\text{ L}=9\times 10^{-3}\text{ mol}$, $m(\text{Fe})=9\times 10^{-3}\text{ mol}\times 56\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}=0.504\text{ g}$,故磷酸铁锂电池中铁的百分含量 $w(\text{Fe})=\frac{0.504\text{ g}}{1.60\text{ g}}\times 100\%=31.5\%$ 。
7. (1)溶液中刚好出现砖红色沉淀,且半分钟内不消失
(2) $\frac{cV\times 10^{-3}\times 4\times 35.5}{a}\times 100\%$
【解析】(1)室温下,AgCl的溶解度小于Ag₂CrO₄,滴加AgNO₃溶液时,先产生AgCl沉淀,待溶液中刚好出现砖红色Ag₂CrO₄沉淀且半分钟内不消失时,达到滴定终点。(2)滴定时发生反应:Ag⁺+Cl⁻→AgCl↓,则有 $n(\text{Cl}^{-})=n(\text{Ag}^{+})=cV\times 10^{-3}\text{ mol}$,因此a g样品中含有 $n(\text{Cl}^{-})=cV\times 10^{-3}\text{ mol}\times \frac{100\text{ mL}}{25.00\text{ mL}}=4cV\times 10^{-3}\text{ mol}$, $m(\text{Cl}^{-})=4cV\times 10^{-3}\text{ mol}\times 35.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,故晶体中Cl⁻的质量分数为 $\frac{4cV\times 10^{-3}\text{ mol}\times 35.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{a\text{ g}}\times 100\%=\frac{cV\times 10^{-3}\times 4\times 35.5}{a}\times 100\%$ 。

8. (1)吸收液出现稳定的蓝色且半分钟内不褪色 (2)0.096%
【解析】(1)依据题意:先存在反应②和③,反应②发生后立即发生反应③,不会观察到蓝色,二氧化硫反应完,再发生反应:IO₃⁻+5I⁻+6H⁺→3I₂+3H₂O,一旦有碘单质产生,遇淀粉溶液变蓝,则达到滴定终点,故终点现象为吸收液出现稳定的蓝色且半分钟内不褪色。(2)实验进行5 min,样品中的S元素都可转化为SO₂,然后向吸收了SO₂的吸收液中,用0.001 0 mol·L⁻¹ KIO₃标准溶液进行滴定,会发生反应②和③,两反应合并可得总反应为IO₃⁻+3SO₂+3H₂O→6H⁺+3SO₄²⁻+I⁻,建立关系为IO₃⁻~3SO₂,实验三次取得碘酸钾标准溶液体积的平均值= $\frac{10.02+9.98+10.00}{3}\text{ mL}=10\text{ mL}$,故 $n(\text{SO}_2)=3\times 0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 10\times 10^{-3}\text{ L}=3\times 10^{-5}\text{ mol}$,该份铁矿石样品中硫元素的质量分数为 $\frac{3\times 10^{-5}\text{ mol}\times 32\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1\text{ g}}\times 100\%=0.096\%$ 。

限时集训(五)

1. D 【解析】用CuSO₄溶液除去电石气中的硫化氢,离子方程式为Cu²⁺+H₂S→CuS↓+2H⁺,A错误;向AgNO₃溶液中加入过量氨水,离子方程式为Ag⁺+2NH₃·H₂O→

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$, B 错误;向苯酚钠溶液中通入少量 CO_2 , 离子方程式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCO}_3^-$, C 错误。

2. C 【解析】已知 BaSO_4 是沉淀,在离子方程式书写时不能拆,故向 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中加入稀硫酸的离子方程式为 $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{BaSO}_4 \downarrow$, A 错误;向 AgCl 浊液中加入少量 Na_2S 溶液生成 Ag_2S 和 NaCl ,该反应的离子方程式为 $2\text{AgCl} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{Cl}^-$, B 错误;向 NH_4Cl 溶液中加入镁粉生成 MgCl_2 、 NH_3 和 H_2 ,该反应的离子方程式为 $\text{Mg} + 2\text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$, C 正确;向 NaOH 水溶液中加入溴乙烷并加热发生的是水解反应而不是消去反应,该反应方程式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaBr}$, D 错误。

3. D 【解析】 Fe^{3+} 和 SCN^- 发生反应生成 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$,不能大量共存, A 错误; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中含有大量 H^+ , SiO_3^{2-} 与 H^+ 反应生成 H_2SiO_3 沉淀, SO_3^{2-} 和 H^+ 反应生成 SO_2 , 不能大量共存, B 错误; MnO_4^- 具有强氧化性, I^- 具有还原性,二者发生氧化还原反应,不能大量共存, C 错误;在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液中, K^+ 、 NO_3^- 和 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 四种离子相互不反应,能大量共存, D 正确。

4. D 【解析】 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与过量氨水反应生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, A 错误; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中加入稀硫酸的离子方程式为 $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, B 错误;在酸性条件下, Fe^{2+} 会被 HNO_3 氧化成 Fe^{3+} , C 错误; NaH 与水发生氧化还原反应,生成 H_2 和 NaOH , D 正确。

5. A 【解析】 Fe^{3+} 、 SCN^- 之间结合生成络离子,不能大量共存, B 错误;使酚酞变红色的溶液呈碱性, Al^{3+} 与 OH^- 不能大量共存, C 错误;水电离的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,水的电离被抑制,溶液可能是强酸性或强碱性,当溶液为强酸性时, I^- 、 NO_3^- 和 H^+ 发生氧化还原反应,不能大量共存, D 错误。

6. A 【解析】碘离子和铁离子发生氧化还原反应生成碘单质, Fe_2O_3 溶于过量 HI 溶液中: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, A 正确;一水合氨为弱碱,反应为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$, B 错误;用漂白粉溶液脱除废气中的 SO_2 ,二氧化硫会被次氯酸根离子氧化为硫酸根离子,生成 CaSO_4 沉淀, C 错误;泡沫灭火器的工作原理是铝离子和碳酸氢根离子生成氢氧化铝沉淀和二氧化碳: $\text{Al}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$, D 错误。

7. A 【解析】生成的碳酸镁与氢氧化钠反应生成更难溶的氢氧化镁, B 错误; $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 和 HCO_3^- 之间反应生成氢氧化铝沉淀和 CO_3^{2-} ,此反应不是双水解反应, C 错误; Na^+ 、 K^+ 、 ClO^- 、 SO_4^{2-} 之间不反应,能够大量共存,通入少量 SO_2 后先发生的氧化还原反应为 $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$,后发生反应 $\text{H}^+ + \text{ClO}^- \longrightarrow \text{HClO}$, D 错误。

8. D 【解析】污染物 NO 、 SO_2 通到氢氧化钠溶液中, NO 不反应, SO_2 和 NaOH 溶液反应生成亚硫酸氢钠,亚硫酸氢钠在电解池中电解得到硫代硫酸钠, NO 和 Ce^{4+} 在吸收池 2 中反应生成 NO_2^- 、 NO_3^- 和 Ce^{3+} ,氧化池中氧气氧化 NO_2^- 变为 NO_3^- ,氨气通到酸性氧化池中, NO_2^- 生成硝酸铵。根据分析可知,吸收池 1 中是 NaOH 和 SO_2 反应生成 NaHSO_3 : $\text{SO}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HSO}_3^-$, A 正确;吸收池 2 中是 NO 和 Ce^{4+} 反应生成 NO_2^- 、 NO_3^- 和 Ce^{3+} ,且生成等物质的量 NO_2^- 和 NO_3^- ,假设生成 NO_2^- 和 NO_3^- 的物质的量均为 1 mol ,则反应共转移 4 mol 电子,说明有 4 mol Ce^{4+} 参与反应,再根据电荷守恒和质量守恒: $2\text{NO} + 4\text{Ce}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 4\text{Ce}^{3+} + 6\text{H}^+$, B 正确;电解池中阴极是 HSO_3^- 得到电子变为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $2\text{HSO}_3^- + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$, C 正确;该反应的电荷和氢原子均不守恒, D 错误。

9. C 【解析】硫酸渣中含 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等,稀硫酸溶解主要除去不与酸反应的 SiO_2 ,加入 FeS_2 将溶液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,自身被氧化为 SO_4^{2-} ,再加氢氧化钠和空气,调节溶液的 pH 使 Fe^{3+} 沉淀,而 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 都不沉淀,最后洗涤、烘干、研磨使氢氧化铁分解生成氧化铁,从而得到铁红。“酸溶”过程中 Fe_2O_3 溶解的离子反应方程式为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$, A 正确;滤渣 A 为 SiO_2 ,溶解于 NaOH 溶液的离子方程式为 $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, B 正确;“还原”过程产物之一为 H_2SO_4 ,发生反应的离子方程式为 $\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$, C 错误;“氧化”过程发生反应的离子方程式为 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^- \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$, D 正确。

10. A 【解析】因为溶液无色,所以溶液中一定不存在 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} ,① pH 试纸检验,溶液的 $\text{pH} > 7$,证明溶液呈碱性,根据电荷守恒可知,溶液中一定含有钠离子或是钾离子中的至少一种;②取少量原溶液,向溶液中加入过量的 BaCl_2 和盐

酸的混合溶液,无白色沉淀生成,则一定不存在 SO_4^{2-} ;③另取少量原溶液,向溶液中滴加足量氯水,无气体产生,则一定不含 CO_3^{2-} ,可能含有 SO_3^{2-} , SO_3^{2-} 能被氯水氧化为 SO_4^{2-} ,再加入 CCl_4 振荡,静置后 CCl_4 层呈橙色,则为溴的 CCl_4 溶液的颜色,一定含有 Br^- ;④向反应后的水溶液中加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 HNO_3 溶液,有白色沉淀产生,可以证明 SO_4^{2-} 存在,即 SO_3^{2-} 被氧化生成 SO_4^{2-} ,溶液中一定存在 SO_3^{2-} ;⑤在滤液中加入 AgNO_3 和 HNO_3 的混合溶液有白色沉淀产生,即为 AgCl 沉淀,但是在③中加入足量氯水后含有 Cl^- ,不能确定原溶液中是否存在 Cl^- 。由分析可知,溶液中一定含有 Na^+ 或是 K^+ 中的至少一种,一定存在 SO_3^{2-} 、 Br^- , A 错误;溶液中肯定不存在的离子是 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} , B 正确;无法确定原溶液中是否存在 Cl^- , C 正确;若步骤④用 BaCl_2 溶液和盐酸的混合溶液,则硫酸根离子会和 BaCl_2 溶液反应生成难溶物质硫酸钡,但是 SO_4^{2-} 一定是步骤③中 SO_3^{2-} 被氧化来的,同时步骤③中已经引入了 Cl^- ,因此对溶液中离子的判断无影响, D 正确。

11. B 【解析】(1)取少量溶液,加入足量 BaCl_2 溶液,产生白色沉淀,证明溶液中一定有 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 中的一种或两种。(2)向(1)所得混合物中加足量盐酸,沉淀部分溶解,并有无色气体生成,则沉淀是碳酸钡和硫酸钡,证明 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 两种全有; CO_3^{2-} 和 Al^{3+} 会发生双水解,不能大量共存,则溶液中一定没有 Al^{3+} ; SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 NH_4^+ 可以共存,溶液呈电中性,则溶液中一定有阳离子,则 K^+ 和 NH_4^+ 至少有一种,所以 K^+ 和 NH_4^+ 可能都含有。(3)将(2)所得混合物过滤,向滤液中加入 AgNO_3 溶液,有白色沉淀生成,因为(1)中加入足量的 BaCl_2 溶液,(2)中加入足量盐酸,都引入了 Cl^- ,无法证明原溶液中是否有 Cl^- 。溶液中一定有 SO_4^{2-} , A 错误;溶液中可能含有 Cl^- 、 NH_4^+ , B 正确;无法确定溶液中是否有 Cl^- ,一定没有 Al^{3+} , C 错误;溶液中可能含有 K^+ , D 错误。

12. D 【解析】溶液中加入盐酸产生气体, NO_3^- 、 Fe^{2+} 在酸性环境下发生氧化还原反应生成 Fe^{3+} 和 NO ,说明一定含有 NO_3^- 、 Fe^{2+} ; Fe^{2+} 与 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 发生双水解反应而不共存,则一定不含 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$,向溶液 X 中加入过量氢氧化钡溶液,产生气体, OH^- 与 NH_4^+ 反应生成 NH_3 ,则一定含有 NH_4^+ ;滤液中含有大量 Ba^{2+} 、 OH^- ,通入少量二氧化碳,得到的沉淀 B 中有 BaCO_3 ,因为存在的离子浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,依据溶液呈电中性可知, SO_4^{2-} 一定存在, Fe^{3+} 一定不存在,即一定不存在的是 Fe^{3+} 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$,一定含有的离子有 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,无法确定的是 K^+ 、 Cl^- ,因为第一步反应中生成铁离子,所以加入氢氧化钡溶液会产生氢氧化铁沉淀和硫酸钡。根据以上分析,原溶液中一定不含 Fe^{3+} ,故 A 错误;溶液 X 中大量存在的阳离子有 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 H^+ ,不含 Al^{3+} ,故 B 错误;沉淀 B 的成分为碳酸钡,故 C 错误;原溶液中一定存在的离子为 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,故 D 正确。

限时集训(六)

1. B 【解析】I 元素由 0 价降低到 -1 价,发生还原反应, A 不符合题意; Fe 元素由 +2 价升高到 +3 价,发生氧化反应, B 符合题意;无化合价变化,不发生氧化还原反应, C 不符合题意; Mn 元素由 +7 价降低到 +4 价,发生还原反应, D 不符合题意。

2. A 【解析】氯酸盐与试剂 X 反应制备 ClO_2 ,氯酸盐中氯元素化合价降低,发生还原反应,则需要加入的 X 为还原剂。高锰酸钾为强氧化剂, A 符合题意; HCl 中氯元素化合价可以升高,作还原剂, B 不符合题意;二氧化硫具有还原性, C 不符合题意;草酸中碳元素化合价可以升高,能作还原剂, D 不符合题意。

3. B 【解析】“氯化”发生的反应为 $2\text{FeTiO}_3 + 7\text{Cl}_2 + 6\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{FeCl}_3 + 2\text{TiCl}_4 + 6\text{CO}$,得到 TiCl_4 ,然后镁和四氯化钛反应生成钛和氯化镁,化学方程式为 $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow[800\text{ }^\circ\text{C}]{\text{Ar 气氛}} \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$ 。“氯化”过程中, FeTiO_3 中 Fe 由 +2 价变为 +3 价, FeTiO_3 是还原剂, A 错误;反应 $2\text{FeTiO}_3 + 7\text{Cl}_2 + 6\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{FeCl}_3 + 2\text{TiCl}_4 + 6\text{CO}$ 中,每生成 6 mol CO ,转移 14 mol 电子,生成 0.3 mol CO 气体,转移电子 $\frac{0.3}{6} \times 14 \text{ mol} = 0.7 \text{ mol}$, B 正确;根据制取金属钛的反应为 $2\text{Mg} + \text{TiCl}_4 \xrightarrow[800\text{ }^\circ\text{C}]{\text{Ar 气氛}} \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$,可得还原性: $\text{Mg} > \text{Ti}$, C 错误;根据得失电子守恒知,“氯化”过程中 Fe 化合价由 +2 价升高为 +3 价,而 Cl_2 中 Cl 的化合价由 0 价降低为 -1 价, FeCl_3 既是氧化产物又是还原产物, D 错误。

4. C 【解析】反应Ⅰ中所有元素的化合价都没有发生变化,不是氧化还原反应,A正确;类比 NH_4Cl 的分解,加热 PH_4I 分解产生 PH_3 和 HI ,但是 HI 不稳定,受热能够分解生成 H_2 和 I_2 ,故 PH_4I 的热分解产物有 PH_3 、 H_2 和 I_2 三种,B正确;反应Ⅱ中,因为 KOH 过量,说明 KH_2PO_4 为正盐, H_3PO_4 为一元酸, H_2PO_4^- 只水解不电离,溶液中没有 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ,C错误;反应Ⅱ中 P_4 中有 3 个 P 原子化合价升高到 +1 价,另一个 P 原子化合价降低到 -3 价,转移了 3 个电子,所以 1 mol P_4 参加反应,转移 3 mol e^- ,D 正确。
5. B 【解析】 $\text{LiAlH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LiOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2 \uparrow$, H_2O 中部分 H 元素的化合价从 +1 价降低到 0 价, LiAlH_4 中 H 元素的化合价从 -1 价升高到 0 价; $\text{NaBH}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2 \uparrow$, NH_4Cl 中部分 H 元素的化合价从 +1 价降低到 0 价, NaBH_4 中部分 H 元素的化合价从 -1 价升高到 0 价。 LiAlH_4 中 Li 为 +1 价,Al 为 +3 价,则 H 元素为 -1 价,故 A 正确;由分析可知,反应②中,每生成 1 mol NH_3BH_3 ,同时生成 1 mol H_2 ,转移 1 mol e^- ,故 B 错误;反应生成氢气,H 元素化合价分别由 +1、-1 价变化为 0 价,则两个反应中, H_2 均既是氧化产物,又是还原产物,故 C 正确;两个反应中 LiAlH_4 和 NaBH_4 中 H 均为 -1 价,均作还原剂,故 D 正确。
6. D 【解析】滴加盐酸时,生成氯气,Cl 元素的化合价升高,故 KMnO_4 是氧化剂, Cl_2 是氧化产物,A 正确;还原剂的还原性大于还原产物的还原性,根据反应: $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{NaBiO}_3 + 2\text{Mn}^{2+} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Bi}^{3+} + 5\text{Na}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$ 可知,还原性: $\text{Cl}^- > \text{Mn}^{2+} > \text{Bi}^{3+}$,B 正确;若有 0.2 mol NaBiO_3 参加了反应,则整个过程转移电子为 $0.2 \text{ mol} \times (5-3) + 0.2 \text{ mol} \times \frac{2}{5} \times (7-2) = 0.8 \text{ mol}$,C 正确;Bi 元素属于金属元素,Bi 不具有较强的非金属性,D 错误。
7. C 【解析】I 的化合价由 KI 中的 -1 价升高到 I_2 中的 0 价,则 KI 作还原剂;V 的化合价由 V_2O_5 中的 +5 价降低到 VOCl_2 中的 +4 价,则 V_2O_5 作氧化剂,故氧化剂与还原剂的物质的量之比为 1:2,A 正确。生成 2 mol VOCl_2 ,转移电子物质的量为 2 mol,则生成 1 mol VOCl_2 ,转移电子物质的量为 1 mol,B 正确; V_2O_5 中 V 显 +5 价,处于最高价,O 显 -2 价,处于最低价,即 V_2O_5 既具有氧化性又具有还原性,C 错误;在酸性过强时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 H^+ 反应生成 S、 SO_2 和 H_2O ,D 正确。
8. B 【解析】配平两个反应:① $2\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4] + 2\text{HBrO} \longrightarrow 2\text{KCuO}_2 \downarrow + \text{KBr} + \text{KBrO} + 5\text{H}_2\text{O}$,② $4\text{KCuO}_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{CuSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ 。反应①中, $\text{HBrO} \rightarrow \text{KBr}$,Br 元素化合价降低, HBrO 作氧化剂, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{KCuO}_2$,Cu 元素化合价升高, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ 作还原剂,则氧化剂和还原剂的物质的量之比为 1:2,A 正确;反应②生成 1 mol O_2 转移 4 mol 电子,标准状况下生成 5.6 L O_2 , O_2 的物质的量为 $n = \frac{V}{V_m} = \frac{5.6 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.25 \text{ mol}$,转移电子为 $0.25 \text{ mol} \times 4 \times N_A \text{ mol}^{-1} = N_A$,B 错误;反应②中, KCuO_2 中的 Cu 元素化合价降低,O 元素化合价升高, KCuO_2 既作氧化剂又作还原剂, KCuO_2 既表现氧化性,又表现还原性,C 正确;氧化剂的氧化性强于氧化产物,由反应①可得氧化性: $\text{HBrO} > \text{KCuO}_2$,由反应②可得氧化性: $\text{KCuO}_2 > \text{O}_2$,则氧化性强弱顺序为 $\text{HBrO} > \text{KCuO}_2 > \text{O}_2$,D 正确。
9. D 【解析】氯酸钠固体中加入稀硫酸溶解后通入二氧化硫和空气的混合气,反应生成二氧化氯,二氧化氯和氢氧化钠、过氧化氢反应生成亚氯酸钠和氧气。盐酸和氯酸钠会发生氧化还原反应,不能用盐酸代替稀硫酸,A 错误;氧化剂的氧化性大于氧化产物的氧化性,由流程发生的反应可知,氯酸钠发生还原反应生成 ClO_2 ,则氧化性: $\text{ClO}_3^- > \text{ClO}_2$, ClO_2 和过氧化氢反应生成亚氯酸钠和氧气, ClO_2 为氧化剂,过氧化氢为还原剂,则氧化性: $\text{ClO}_2 > \text{H}_2\text{O}_2$,B 错误;发生器中鼓入空气的主要目的是起到搅拌作用,使反应物充分接触并反应,同时稀释 ClO_2 气体,降低爆炸危险,C 错误;过氧化氢受热易分解,故吸收塔中温度不宜过高,否则会导致 NaClO_2 产率下降,D 正确。
10. C 【解析】第一步反应中 Cl 元素化合价发生变化,第二步反应中 Cl、N 元素化合价发生变化,第三步反应中 Cu、N 元素化合价发生变化,三步反应均为氧化还原反应,A 正确;合成水合肼时需要用到 NaClO ,则反应 1 的目的是用氢氧化钠溶液与氯气反应制备 NaClO ,B 正确; NaClO 与 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 反应合成水合肼的过程中,N 元素化合价由 -3 价升高至 -2 价,化合价升高 1 价,消耗 1 mol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 时需要转移 2 mol 电子,转移电子数为 $2N_A$,C 错误;反应 2 为 $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} 2\text{Cu} \downarrow + \text{N}_2 \uparrow + 8\text{NH}_3 \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$,D 正确。

11. C 【解析】铜和浓硫酸共热反应(反应 I)生成二氧化硫气体(气体 I)和硫酸铜,生成的二氧化硫气体与碳酸钠溶液反应(反应 II),所得溶液 pH 在 3~4 之间,溶液显酸性,根据 H_2SO_3 的电离平衡常数 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$,可知 NaHSO_3 溶液显酸性(HSO_3^- 电离大于水解),则反应 II 所得溶液中溶质成分主要是 NaHSO_3 ,调节溶液 pH 至 11,使 NaHSO_3 转化为 Na_2SO_3 ,低温真空蒸发(防止 Na_2SO_3 被氧化),固液分离得到 Na_2SO_3 晶体和 Na_2SO_3 溶液, Na_2SO_3 晶体和 CuSO_4 溶液反应的离子方程式是 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 4\text{H}^+$,反应过程中酸性越来越强,使 Na_2SO_3 转化成 SO_2 气体,反应为 $2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$,若 Na_2SO_3 量不足,需及时补加 NaOH 以保持反应在 pH=5 条件下进行,据此分析解答。

反应 I 是 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,是氧化还原反应,反应 II 是 $2\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$,是非氧化还原反应,反应 III 是 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 4\text{H}^+$,是氧化还原反应,故 A 错误;调 pH=11 时 NaHSO_3 已转化为 Na_2SO_3 ,低温真空蒸发的主要目的是防止 Na_2SO_3 被氧化,而不是 NaHSO_3 ,故 B 错误;经分析溶液 Y 是 Na_2SO_3 溶液,可循环用于反应 II 的操作单元吸收 SO_2 气体(气体 I)生成 NaHSO_3 ,增大原料利用率,故 C 正确; $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 4\text{H}^+$,为维持 pH=5 需补加 NaOH ,若 Cu_2O 产量不变, $\frac{n(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{n(\text{CuSO}_4)}$ 增大,则多余的 Na_2SO_3 消耗 H^+ ,所需补加 NaOH 的量会减少,故 D 错误。

12. (1)① BD ② $2\text{NO} + 3\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \xrightarrow{\text{Pt}} 2\text{NO}_3^- + 3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (2)① 1:4 ② $2\text{CO} + 2\text{NO} \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$

【解析】(1)①氧化 NO 需要氧化剂, NaCl 溶液、 Na_2CO_3 溶液均不与 NO 反应, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液、 KMnO_4 溶液具有强氧化性,可以氧化 NO;②NO 可用 NaClO 碱性溶液氧化并将其转化为硝酸盐,该反应的离子方程式为 $2\text{NO} + 3\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{NO}_3^- + 3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。(2)①根据图示, NO_2 、 O_2 与 BaO 反应生成 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,化学方程式为 $2\text{BaO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,其中 O_2 为氧化剂, NO_2 为还原剂,则氧化剂与还原剂的物质的量之比为 1:4;②根据图示,富燃条件下,CO 和 NO 可以在 Pt 的催化下反应生成 N_2 和 CO_2 ,化学方程式为 $2\text{CO} + 2\text{NO} \xrightarrow{\text{Pt}} \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ 。

限时集训(七)

1. C 【解析】X、Y、Z、Q、W 是原子序数依次增大的前四周期元素,其中 X 是周期表中原子半径最小的元素,则 X 为 H 元素;Z 元素原子的价层电子排布是 ns^2np^{2n} ,s 能级填充只能容纳 2 个电子,即 $n=2$,故 Z 为 O 元素;由原子序数可知 Y 处于第二周期,而在同周期元素中第一电离能数值比 Y 大的元素有 2 种,可知 Y 为 N 元素;Q、W 元素原子的最外层均只有 1 个电子,Q 元素的原子半径是前四周期中最大的,可知 Q 为 K 元素,由原子序数可知 W 处于第四周期,而 W 元素基态原子内层轨道均排满电子,其核外电子数为 $2+8+18+1=29$,则 W 为 Cu 元素。同周期主族元素从左到右电负性逐渐增大,N、O 在它们的氢化物中都表现负价,说明二者的电负性都比氢元素大,则电负性: $\text{H} < \text{N} < \text{O}$,A 错误; Y_2Z_4 是 N_2O_4 ,与水反应除生成 HNO_3 外还有 NO 生成,不是酸性氧化物,B 错误;钾元素与氧元素可以形成 K_2O 、 K_2O_2 、 KO_2 ,C 正确;Cu 处于第四周期第 I B 族,属于 ds 区元素,D 错误。
2. D 【解析】由 W 是宇宙中含量最多的元素知,W 为 H;由 X 的原子序数大于 W,X 原子最高能级的不同轨道都有电子,且自旋方向相同可知,X、Z 元素位于第 V A 族,故 X 为 N,Z 为 P;Y 的原子序数位于 X 和 Z 之间,且最外层没有成对电子,即最外层只有一个电子,故 Y 为 Na。综合以上分析,W、X、Y、Z 分别为 H、N、Na、P。 NH_3 中 N 为 -3 价,H 为 +1 价,故非金属性: $\text{N} > \text{H}$,A 错误;P 的电负性比 N 小, PH_3 中的成键电子对比 NH_3 中的更偏向于 H,同时 P—H 键长比 N—H 键长长,导致 PH_3 中成键电子对之间的斥力减小,H—P—H 键角更小,B 错误;电子层结构相同的离子,核电荷数越大,离子半径越小,则简单离子半径: $\text{N}^{3-} > \text{Na}^+$,C 错误;氢的氧化物有 H_2O 、 H_2O_2 ,氮的氧化物有 NO 、 NO_2 、 N_2O_4 等,钠的氧化物有 Na_2O 、 Na_2O_2 ,磷的氧化物有 P_2O_3 、 P_2O_5 等,故四种元素的氧化物都至少有两种,D 正确。
3. A 【解析】五种短周期主族元素 X、Y、Z、M、Q 的原子序数依次增大,X 的 2p 轨道半充满,则 X 为 N;Y 的 s 能级电子数和 p 能级电子数相等,Y 原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^1$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$,则 Y 为 O 或 Mg;Z 是至今发现的电负性最大的元素,则 Z 是 F;Y 的原子序数小于 Z,则 Y 只能为 O;M 在元素周期表中处于周期序数等于族序数的位置,则 M 为 Al;Q 的单质被广泛用作半导体材料,Q 为 Si。X、Y、Z 为 N、O、

- F,同周期元素第一电离能从左向右呈增大趋势,N的2p轨道为半充满,第一电离能大于O元素,则元素的第一电离能: $Y < X < Z$,A错误;非金属性越强,气态氢化物的稳定性越强,非金属性: $X < Y < Z$,气态氢化物的稳定性: $X < Y < Z$,B正确;Q、X、Y分别为Si、N、O,三者对应的气态氢化物分别为 SiH_4 、 NH_3 、 H_2O ,空间结构分别为正四面体形、三角锥形、V形,由于 NH_3 、 H_2O 中分别存在一个和两个孤电子对,气态氢化物分子的键角: $Q > X > Y$,C正确;X、Q、M分别为N、Si、Al,最高价氧化物对应的水化物分别为 HNO_3 、 H_2SiO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$,酸性: $X > Q > M$,D正确。
4. D 【解析】短周期元素X、Y、Z、W、E原子序数依次增大,X是密度最小的金属,是当前动力电池的重要组成元素,则X为Li元素;X与Y同主族,则Y为Na元素;Z原子的K层电子数比M层电子数少1个,则Z为Al元素;W、E相邻,可形成所有原子最外层8电子稳定结构的E—W—W—E化合物,则W为S元素,E为Cl元素。同周期主族元素,从左到右原子半径依次减小,铝原子的原子半径小于钠原子的原子半径,A错误;S和Cl为同周期元素,同周期主族元素从左到右,第一电离能呈增大趋势,电负性逐渐增大,第一电离能: $\text{Cl} > \text{S}$,电负性: $\text{Cl} > \text{S}$,B错误;化合物 S_2Cl_2 中氯元素的化合价为-1价,C错误;氢氧化铝是两性氢氧化物,能与强硫酸反应生成盐和水,也能与强碱氢氧化钠反应生成盐和水, H_2SO_4 和 NaOH 发生酸碱中和反应,D正确。
5. C 【解析】原子序数依次增大的短周期主族元素W、X、Y、Z,已知W、Z同主族,且Z的原子序数是W的2倍,则W为O元素,Z为S元素;X的氢化物可用于蚀刻玻璃,则X为F元素;Y与Z最外层电子数之和等于8,Y的最外层电子数为 $8-6=2$,Y的原子序数大于F,则Y为Mg元素;综上所述,W、X、Y、Z分别为O、F、Mg、S。一般简单离子结构中电子层数越多,离子半径越大,当电子层结构相同时,核电荷数越大,离子半径越小,则简单离子半径: $Z > W > X > Y$,A错误; ZW_2 为 SO_2 ,是V形分子,其为含极性键的极性分子,B错误;元素非金属性越强,其气态氢化物越稳定,非金属性: $X > W > Z$,则气态氢化物的稳定性: $X > W > Z$,C正确;同周期元素从左到右,其第一电离能呈增大趋势,而IIA族、VA族元素的第一电离能大于同周期相邻元素,则同周期第一电离能小于S的元素有4种,分别为Na、Mg、Al、Si,D错误。
6. A 【解析】根据短周期主族元素X、Y、Z、M、Q和R在周期表中相对位置,其中Y的最高化合价为+3价,Y是Al元素,X的最高化合价为+2价,则X是Mg元素,Z是C元素,M是N元素,Q是S元素,R是Cl元素。Al的第一电离能失去的电子是3p能级的,该能级电子的能量比左边Mg失去的3s能级电子的高,容易失去,故第一电离能: $\text{Mg} > \text{Al}$,A错误; NH_3 之间能形成氢键,沸点较高,故简单氢化物沸点: $\text{H}_2\text{S} < \text{NH}_3$,B正确;同周期元素从左到右非金属性逐渐增强,最高价氧化物对应水化物的酸性逐渐增强,故最高价氧化物对应水化物的酸性: $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$,C正确; Cl^- 核外有3个电子层, Mg^{2+} 核外有2个电子层,所以简单离子半径: $\text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+}$,故D正确。
7. C 【解析】X、Y、Z、W是四种短周期主族元素,Z为第三周期的元素,Z的最高正价与最低负价的代数和为4,则Z为S元素,W为Cl元素,X为C元素,Y为N元素,结合元素周期律分析判断。元素的非金属性越强,电负性越大,电负性: $Z < W$,故A错误;元素Y的气态氢化物为 NH_3 ,中心N原子的价层电子对数 $= 3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$,采用 sp^3 杂化,故B错误;元素X和Z形成的化合物 CS_2 中所有原子都达到了8电子稳定结构,故C正确;元素Z的氧化物对应的水化物可能为 H_2SO_4 ,也可能为 H_2SO_3 ,Y的氧化物对应的水化物可能为 HNO_3 ,其中 H_2SO_3 的酸性比 HNO_3 的弱,故D错误。
8. C 【解析】依据短周期元素X、Y、Z、W、Q在元素周期表中的相对位置可知,X为N,Y为O,Z为Al,W为S,Q为Cl。一般电子层数越多,离子半径越大,电子层结构相同时,核电荷数越大,离子半径越小,因此简单离子半径大小顺序为 $r(\text{W}) > r(\text{Q}) > r(\text{X}) > r(\text{Y}) > r(\text{Z})$,即 $\text{S}^{2-} > \text{Cl}^- > \text{N}^{3-} > \text{O}^{2-} > \text{Al}^{3+}$,A错误;X(N)的价层电子排布是 $2s^2 2p^3$,2p轨道电子半满,比较稳定,所以 $I_1(\text{N}) > I_1(\text{O})$,同周期的第VIA族和第VIIA族元素第一电离能排序没有反常情况, $I_1(\text{Cl}) > I_1(\text{S})$,B错误;元素X、Y、W、Q的气态氢化物分别是 NH_3 、 H_2O 、 H_2S 、 HCl ,都是由极性键构成的极性分子,C正确;元素W与Y形成的阴离子 W_2Y^{2-} 为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,含有过氧根离子,具有较强的氧化性,S显+6价,D错误。
9. C 【解析】由元素X、Y、Z和R在周期表中的位置可知,R位于第四周期,X、Y、Z原子的最外层电子数之和为17,设X最外层电子数为a,则 $a + (a+2) + (a+3) = 3a + 5 = 17$, $a = 4$,则X、Y、Z、R分别为C、S、Cl、As。X为6号碳元素,基态原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$,故A错误;同周期从左到右,元素金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强,元素的电负性逐渐增强;同主族由上到下,元素金属性逐渐增强,非金属性逐渐减弱,元素的电负性逐渐减弱,电负性: $R < Y$,故B错误;

同周期从左到右,元素金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强,则氧化性: $\text{Cl}_2 > \text{S}$,阴离子的还原性: $Y > Z$,故C正确;非金属性越强,最高价氧化物对应水化物的酸性越强,则酸性: $\text{H}_3\text{AsO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$,磷酸为中强酸,则 H_3AsO_4 在溶液中不能完全电离,故D错误。

10. C 【解析】X、Y、Z为原子序数依次增大的短周期元素,Z的核外成对电子数和未成对电子数之比为4:3,Z为N元素,X形成1个共价键,X是H元素;Y和Z均形成4个共价键,该阳离子带1个单位正电荷,所以Y是B元素。由题意可知,X、Y、Z分别为H、B、N,因此电负性: $\text{N} > \text{H} > \text{B}$,故A正确;该阳离子中氮原子均形成4个共价键,1 mol该阳离子所含的配位键数为 $2N_A$,故B正确;该阳离子中的氮原子没有孤电子对,不具备给电子能力,因此不能与水中的氢原子形成氢键,故C错误;H可分别与B、N形成 BH_4^+ 、 NH_4^+ ,其中B、N均为 sp^3 杂化,其空间结构均为正四面体形,故D正确。
11. C 【解析】短周期主族元素W、X、Y、Z原子序数依次增大,Y、W分别是短周期主族元素中原子半径最大和最小的两种元素,Y是Na,W是H, X^- 、 Y^+ 的简单离子核外电子排布相同,则X是O;由W、X、Z三种元素形成的化合物M的结构可知Z可以形成4个共价键,原子序数大于Na,则Z是Si。 SiO_2 不溶于水,不能与水反应制得M,A错误;非金属性: $\text{O} > \text{Si}$,非金属性越强,气态氢化物越稳定,则气态氢化物的稳定性: $X > Z$,B错误;X与Y形成的化合物过氧化钠或氧化钠中阴、阳离子个数比均为1:2,C正确;电子层结构相同时,简单离子半径随原子序数的增大而减小,则简单离子半径大小顺序为 $Y < X$,D错误。
12. A 【解析】根据物质结构以及成键方式,Z形成6个共价键,X形成2个共价键,可以推出X、Z分别为O元素和S元素;Y形成4个共价键,且原子半径小于Z,因此Y为C元素;W形成1个共价键,位于元素周期表的p区,且原子半径小于X,因此W为F元素。X为O,同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势,但IIA族 $>$ IIIA族,VA族 $>$ VIA族,氧元素的第一电离能小于N、F,A正确; YX_2 为 CO_2 , YZ_2 为 CS_2 ,氧原子的半径比硫原子半径小,C=O键长比C=S键长短,推出C=O键能大于C=S,因此 CO_2 的稳定性强于 CS_2 ,B错误;氧元素的气态氢化物为 H_2O ,空间结构为V形,碳元素的气态氢化物为 CH_4 ,空间结构为正四面体形,C错误;W为F元素,价层电子排布为 $2s^2 2p^5$,有1个未成对电子,X为O元素,价层电子排布为 $2s^2 2p^4$,有2个未成对电子,Z为S元素,价层电子排布为 $3s^2 3p^3$,有2个未成对电子,Y为C元素,价层电子排布为 $2s^2 2p^2$,有2个未成对电子,因此未成对电子数: $W < X = Z = Y$,D错误。
13. D 【解析】X、Y、Z、W、M是同一短周期的五种主族元素,单质 W_3 具有强氧化性,可用于杀菌消毒,则W为O元素;由电解质结构可知, M^+ 为+1价阳离子,则M为Li元素;阴离子中X、Y、Z形成的共价键数目分别为1、4、4且带一个单位负电荷,可知X为F元素、Y为B元素、Z为C元素。同周期主族元素,从左往右原子半径逐渐减小,则锂原子的半径在同一短周期的五种主族元素原子中最大,A错误;同周期主族元素,从左往右非金属性依次增强,最高价氧化物对应水化物的酸性依次增强,则硼酸的酸性弱于碳酸,B错误;同周期主族元素,从左往右非金属性依次增强,气态氢化物的稳定性依次增强,则 H_2O 的稳定性弱于HF,C错误;由阴离子的结构可知,阴离子中硼、碳、氧、氟四种元素的原子均满足8电子稳定结构,D正确。
14. B 【解析】X、Y、Z、W、E、Q均为短周期主族非金属元素,且原子序数依次增大,结合题干离子液体的结构中X、E均只形成1个共价键,Y周围形成4个共价键,Z形成3个共价键、形成4个共价键时带一个单位正电荷、形成2个共价键时带一个单位负电荷,W形成2个共价键,Q形成6个共价键,故可推知X为H,Y为C,Z为N,W为O,E为F,Q为S。Y为C,Q为S, YQ_2 即 CS_2 ,其中心C原子周围的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (4 - 2 \times 2) = 2$, CS_2 是一种直线形分子,A正确;Y为C,W为O,E为F,由于碳的氢化物有很多,且沸点相差很大,故无法比较碳的氢化物与其他两种氢化物的沸点,B错误;Z为N,X为H,化合物 Z_2X_4 即 N_2H_4 ,其水溶液显碱性,其原理为 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$, $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{OH}^-$,C正确;Q为S,Z为N,W为O,E为F,其中 S^{2-} 比其他离子多一个电子层,其他三种离子具有相同的核外电子排布,且核电荷数为 $\text{F} > \text{O} > \text{N}$,故简单离子的半径大小为 $\text{S}^{2-} > \text{N}^{3-} > \text{O}^{2-} > \text{F}^-$,D正确。

限时集训(八)

1. B 【解析】A、B、C、D四项中的微粒分别对应基态 S 、 S^{2+} 、激发态 S^{2+} 、激发态 S ,激发态上电子能量高,不稳定,易失去,故需要能量最多的是基态的 S^{2+} ,B项正确。
2. C 【解析】同一原子轨道中2个电子的自旋方向相反,原子核外各电子的运动状态均不相同,故基态F原子核外电子的运动状态有9种,A正确;基态S原子的价层电子排布式为

3s 3p

- 3s²3p¹,其价层电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$,B 正确;基态 O 原子核外电子排布式为 1s²2s²2p⁴,电子占据 1s、2s 轨道和 3 个 2p 轨道,故核外电子的空间运动状态有 5 种,C 错误;基态 N 原子核外电子排布式为 1s²2s²2p³,根据洪特规则,2p 轨道的 3 个电子分占 3 个不同轨道,有 3 个未成对电子,基态 O 和 S 原子有 2 个未成对电子,F 有 1 个未成对电子,故基态 N 原子核外未成对电子数最多,D 正确。
3. C 【解析】基态碳原子核外电子占据 1s、2s 轨道和 2 个 2p 轨道,故碳原子的空间运动状态有 4 种,A 正确;基态 N 原子核外有 7 个电子,其运动状态均不相同,故核外有 7 种运动状态不同的电子,B 正确;基态原子中未成对电子数:N>C=O>Al=H,C 错误;基态 O 原子的价层电子排布为 2s²2p⁴,故其价层电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$,D 正确。
4. C 【解析】NH₄⁺ 和 NH₃ 中心原子的价层电子对数均为 4,A 错误;基态 Co³⁺ 核外电子排布式为 [Ar]3d⁶,B 错误;每个 NH₃ 配体与中心 Co³⁺ 间形成一个配位键,故 1 mol 该配离子中含 6 mol 配位键,C 正确;基态 Cl 原子核外有 17 种运动状态不同的电子,D 错误。
5. A 【解析】同周期元素第一电离能从左到右呈增大趋势,但 Mg 的 3s 轨道全充满,其第一电离能大于 Al,故第一电离能:Si>Mg>Al,A 错误;基态 Al 的价层电子排布为 3s²3p¹,则基态铝原子核外电子占据的最高能级符号为 3p,B 正确;非金属性强则电负性大,金属性强则电负性小,同周期元素从左到右电负性增大,同主族元素从上到下电负性减小,则元素的电负性:O>Si>Al>Mg,C 正确;泡利不相容原理是指每个轨道最多只能容纳 2 个自旋取向相反的电子,此基态 Mg 原子的轨道表示式中 3s 轨道的 2 个电子自旋方向相同,违反了泡利原理,D 正确。
6. C 【解析】同一周期主族元素自左到右,原子半径逐渐减小,故原子半径:r(Al)>r(S),A 错误;同主族从上到下,元素的电负性逐渐减小,故电负性:O>S,B 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:I₁(N)<I₁(F),C 正确;NH₄⁺ 中的 N 原子无孤电子对,H₂O 中的 O 原子有 2 个孤电子对,孤电子对对成键电子对的排斥作用大于成键电子对之间的排斥作用,故键角:NH₄⁺>H₂O,D 错误。
7. A 【解析】电子层结构相同的离子,核电荷数越大,离子半径越小,则半径:r(Na⁺)>r(Mg²⁺),A 正确;非金属性强,最高价氧化物对应水化物的酸性越强,则酸性强弱:H₃PO₄<HClO₄,B 错误;同一周期元素随着原子序数变大,第一电离能呈增大趋势,但 N 的 2p 轨道为半充满稳定状态,第一电离能大于同周期相邻元素,则 N、O 的第一电离能大小:I₁(O)<I₁(N),C 错误;在 NH₃ 中,H 元素显正价,N 元素显负价,则电负性:H<N,D 错误。
8. C 【解析】同周期元素,随着原子序数增大,第一电离能呈增大的趋势,但 V A 族的 np 能级为半满的稳定结构,第一电离能大于同周期相邻元素,第一电离能:N>O>C,A 正确;M 由 X 的高氯酸盐与 18-冠-6 通过氢键结合生成,B 正确;M 中苯环上的碳原子的轨道杂化类型为 sp²,C 错误;M 为离子化合物,其晶体类型为离子晶体,M 晶体中含有离子键、共价键、配位键,D 正确。
9. B 【解析】四种元素的基态原子的核外电子排布式分别是 ①1s²2s²2p³,②1s²2s²2p⁶3s²3p¹,③1s²2s²2p⁶3s²3p⁵,④1s²2s²2p⁶,则四者分别为 O、S、Cl、N。同周期从左到右,元素金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强,非金属性越强,最高价氧化物对应水化物的酸性越强,则最高价含氧酸的酸性:②<③,A 正确;同周期元素随着原子序数增大,第一电离能呈增大趋势,故第一电离能大小:③>②,B 错误;由分析可知,①②③④都是 p 区元素,C 正确;同主族从上到下,元素金属性逐渐增强,非金属性逐渐减弱,元素的电负性逐渐减弱,故电负性:①>②,D 正确。
10. D 【解析】二氧化碳的电子式为 $\text{O}::\text{C}::\text{O}$,A 错误;基态氧原子的价层电子排布为 2s²2p⁴,B 错误;二氧化碳分子中的碳原子采取 sp 杂化方式,C 错误;元素的非金属性越强,电负性越强,则元素的电负性:Mg<C<O,D 正确。
11. D 【解析】同一周期元素的原子随着原子序数逐渐增大,第一电离能总体呈增大趋势,但由于 N 的 2p 能级为半充满的稳定状态,其第一电离能大于同周期相邻元素,故第一电离能:C<O<F,A 错误;氢元素位于 s 区,B 错误;4 个饱和碳原子采取 sp³ 杂化,—NH—中氮原子采取 sp³ 杂化,则 1 个氟代胺分子中采取 sp³ 杂化的原子数为 5,C 错误;基态氟原子最高能级为 2p,原子轨道形状为哑铃形,D 正确。
12. C 【解析】X、Y、Z、W 是前四周期原子序数依次增大的主族元素,X 在周期表中非金属性最强,X 为 F;Y 的周期序数与族序数相等,为 Al;Z 原子序数大于 Al,且 Z 的次外层电子数是核外电子总数的一半,为 S;基态 W 原子核外 16 个轨道上填有电子,则为 31 号元素 Ga。一般电子层数越多原子

- 半径越大,电子层数相同时,核电荷数越大,原子半径越小,则原子半径:r(X)<r(Z)<r(Y)<r(W),A 错误。HF 可以形成分子间氢键,导致沸点升高,故 Z 的简单氢化物的沸点比 X 的低,B 错误。同一主族元素随原子序数变大,原子半径变大,第一电离能变小;同一周期元素随着原子序数变大,第一电离能呈增大趋势,第一电离能:I₁(W)<I₁(Y)<I₁(Z),C 正确;W 最高价氧化物对应的水化物为氢氧化镓,不溶于水,Ga(OH)₃ 和 Al(OH)₃ 一样,具有两性,D 错误。
13. D 【解析】由图可知,多孔储氢材料前驱体中 M、W、X、Y、Z 形成共价键的数目分别为 1、4、4、2,阳离子带一个单位正电荷,阴离子带一个单位负电荷,阴阳离子中各有一个配位键,M 是原子半径最小的元素,为 H 元素,W、X、Y、Z 是第二周期原子序数依次增大的五种元素,则 W 为 B 元素,X 为 C 元素,Y 为 N 元素,Z 为 O 元素。同周期主族元素,从左到右原子半径依次减小,则碳原子、氮原子、氧原子的原子半径依次减小,A 错误;氮原子能形成分子间氢键,碳的最简单氢化物甲烷不能形成分子间氢键,则氮分子的分子间作用力大于甲烷,沸点高于甲烷,B 错误;同周期主族元素,从左到右非金属性依次增强,最高价氧化物对应水化物的酸性依次增强,则硼酸、碳酸、硝酸的酸性依次增强,C 错误;原子序数为 82 号的元素为铅元素,与碳元素都是 IV A 族元素,D 正确。
14. (1)1s²2s²2p⁶3s¹ 或 [Ne]3s¹ 球形
(2)第二周期第 VI A 族 p
(3)S<P<Cl
(4)S²⁻>Cl⁻>O²⁻>Na⁺
(5)H₂O HCl H₂S
- 【解析】M、R、X、Y、Z 为原子序数依次增大的短周期主族元素,M 基态原子 L 层中 p 轨道电子数是 s 轨道电子数的 2 倍,则 M 的核外电子排布为 1s²2s²2p⁴,M 是 O 元素;R 是同周期元素中最活泼的金属元素,且 R 的原子序数大于 M,则 R 是 Na 元素;X 的原子核外有 3 个单电子,则 X 的价层电子排布为 3s²3p³,X 是 P 元素;Y 和 M 形成的一种化合物是引起酸雨的主要大气污染物,则 Y 是 S 元素,Z 是 Cl 元素。(3)P 原子的 3p 轨道处于半充满的稳定状态,其第一电离能大于 S 元素,故第一电离能:S<P<Cl。(4)一般情况,电子层数越多,离子半径越大;电子层结构相同的离子,核电荷数越小,离子半径越大,故简单离子半径:S²⁻>Cl⁻>O²⁻>Na⁺。(5)元素的非金属性:O>Cl>S,则气态氢化物的稳定性:H₂O>HCl>H₂S。
15. (1)1s²2s²2p⁴ 或 [He]2s²2p⁴ 2
(2)Fe(铁) N>C>Fe>K N>S>C
(3)Fe₂O₃ Fe₂O₃ 中的 +3 价 Fe 的 3d 为半充满状态,较稳定
(4)Na 与 Li 同族,Na 电子层数多,原子半径大,易失电子;Li、Be、B 同周期,核电荷数依次增加,B 失去的 2p 能级电子的能量比 Be 失去的 2s 能级电子的高,容易失去,Be 为 1s²2s² 全满稳定结构,第一电离能最大,与 Li 相比,B 核电荷数大,原子半径小,较难失去电子,第一电离能较大
- 【解析】(1)O 原子核外有 8 个电子,则基态 O 原子的电子排布式为 1s²2s²2p⁴,其 2p 能级上有 2 个未成对电子。(2)K₂[Fe(CN)₆]中所涉及的元素的基态原子核外未成对电子数最多的是 Fe,基态 Fe 原子核外电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁶4s²,其有 4 个未成对电子,次之为 N 原子,有 3 个未成对电子。同一主族随原子序数增大,第一电离能变小,同一周期随着原子序数增大,第一电离能呈增大趋势,但 N 的 2p 轨道为半充满稳定状态,第一电离能大于同周期相邻元素,故各元素的第一电离能由大到小的顺序为 N>C>Fe>K。同周期从左到右,元素金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强,元素的电负性逐渐增强,则电负性:N>C,由于存在 CS₂,其中 C 显正价,S 显负价,说明电负性:S>C,而液态 NH₃ 和液态 H₂S 相比,NH₃ 存在氢键,说明 N 比 S 更强烈地吸引 H 上的电子而形成氢键,说明电负性:N>S,故电负性由大到小的顺序为 N>S>C。(3)FeO 中的 +2 价 Fe 的价层电子排布为 3d⁶,而 Fe₂O₃ 中的 +3 价 Fe 的价层电子排布为 3d⁵,3d⁵ 为半充满状态,较稳定。

限时集训(九)

1. D 【解析】CCl₄ 与金刚石的键角都是 109°28',A 错误;臭氧的空间结构为 V 形,其正电中心与负电中心不重合,为由极性键构成的极性分子,B 错误;As 是 33 号元素,其电子排布式为 [Ar]3d¹⁰4s²4p³,C 错误;两者都属于由分子构成的物质,相对分子质量越大,分子间作用力越大,沸点越高,D 正确。
2. D 【解析】CS₂ 中中心原子 C 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4 - 2 \times 2) = 0$,σ 键电子对数为 2,价层电子对数为 0+2=2,VSEPR 模型为直线形,C 上没有孤电子对,CS₂ 是直线形分子,A 项错误;PH₃、NH₃ 中心原子均为 sp³ 杂化,由于氮的电负性更大,对成键电子对的吸引力更强,成键电子对离中心原子更近,成键电子对之间距离更小,斥力更大,导致键角更大,故 PH₃ 键角小于 NH₃,B 项错误;BF₃ 中中心原子 B 上的孤

电子对数为 $\frac{1}{2} \times (3 - 3 \times 1) = 0$, σ 键电子对数为 3, 价层电子对数为 $0 + 3 = 3$, VSEPR 模型为平面三角形, B 上没有孤电子对, BF_3 是平面三角形分子, C 项错误; NH_4^+ 中中心原子 N 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5 - 1 - 4 \times 1) = 0$, σ 键电子对数为 4, 价层电子对数为 $0 + 4 = 4$, N 上没有孤电子对, NH_4^+ 为正四面体形, CH_4 中中心原子 C 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 0$, σ 键电子对数为 4, 价层电子对数为 $0 + 4 = 4$, C 上没有孤电子对, CH_4 为正四面体形, D 项正确。

3. A 【解析】 NH_4^+ 中无孤电子对, NH_3 中含 1 个孤电子对, NH_2^- 含 2 个孤电子对, 含有孤电子对越多, 分子中的键角越小, 所以键角大小关系: $\text{NH}_4^+ > \text{NH}_3 > \text{NH}_2^-$, A 项正确; CS_2 是含有极性共价键的非极性分子, B 项错误; ClO_3^- 中中心原子 Cl 的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (7 + 1 - 2 \times 3) = 4$, 其空间结构为三角锥形, ClO_4^- 中中心原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (7 + 1 - 2 \times 4) = 4$, 其空间结构为正四面体形, C 项错误;

SiF_4 的中心原子价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 1 \times 4) = 4$, 采取 sp^3 杂化, CO_3^{2-} 的中心原子价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (4 + 2 - 2 \times 3) = 3$, 采取 sp^2 杂化, D 项错误。

4. A 【解析】 Co^{3+} 的配体为 NH_3 和 N_3^- , 配位数为 6, A 正确; 1 个 NH_3 分子中有 3 个 σ 键, 1 个 N_3^- 有 2 个 σ 键, 1 个 ClO_4^- 有 4 个 σ 键, 1 个阳离子中配位键有 6 个, 1 个 DACP 中共 $3 \times 4 + 2 \times 2 + 4 + 6 = 26$ 个 σ 键, B 错误; NH_3 和 ClO_4^- 的中心原子都是 sp^3 杂化, C 错误; NH_3 中心原子是 sp^3 杂化, 空间结构为三角锥形, N_3^- 中心原子是 sp 杂化, 空间结构为直线形, 键角为前者小于后者, D 错误。

5. A 【解析】镍为 28 号元素, 镍原子失去 2 个电子形成镍离子, 基态 Ni^{2+} 的价层电子排布为 $3d^8$, A 正确; 由结构可知, 该化合物中双键的碳原子采取 sp^2 杂化, B 错误; 该结构中还存在有碳氢、碳氮、氮氧、氢氧极性键, 氮镍配位键, 同时分子中还存在氢键, 但是氢键不是化学键, C 错误; 同一周期元素随着原子序数变大, 第一电离能呈增大趋势, N 的 2p 能级为半充满稳定状态, 第一电离能大于同周期相邻元素, 故第一电离能为 $\text{N} > \text{O} > \text{C}$, D 错误。

6. D 【解析】1 个 SO_3 分子中含有 3 个 σ 键, 中心 S 原子没有孤电子对, 价层电子对数为 $3 + 0 = 3$, 空间结构为平面三角形, A 正确; $\gamma\text{-SO}_3$ 中 a 对应的为 $\text{S}=\text{O}$, b 对应的为 $\text{S}-\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ 比 $\text{S}-\text{O}$ 强度更大, 键长较短, B 正确; $\gamma\text{-SO}_3$ 和 $\beta\text{-SO}_3$ 中硫原子均形成 4 个 σ 键, 无孤电子对, 杂化方式均为 sp^3 , C 正确; $\beta\text{-SO}_3$ 形成稳定的固体, 其作用力除了共价键, 还存在范德华力等, D 错误。

7. C 【解析】过氧化氢分子的空间结构如半展开的书形, 2 个氢原子分别在书的两面上, 故过氧化氢分子是结构不对称的极性分子, 乙炔分子的空间结构为直线形, 是结构对称的非极性分子, 故 A 错误; SiO_3^{2-} 中中心原子硅原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (4 + 2 - 3 \times 2) = 3$, 孤电子对数为 0, SiO_3^{2-} 的空间结构为平面三角形, SO_3^{2-} 中中心原子硫原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (6 + 2 - 3 \times 2) = 4$, 孤电子对数为 1, SO_3^{2-} 的空间结构为三角锥形, 故 B 错误; 分子内氢键使物质熔沸点降低, 分子间氢键使物质熔沸点升高, 邻羟基苯甲酸存在分子内氢键, 对羟基苯甲酸存在分子间氢键, 则邻羟基苯甲酸沸点比对羟基苯甲酸沸点低, 故 C 正确; 分子中孤电子对数越多, 对成键电子对的斥力越大, 分子的键角越小, NH_3 中的孤电子对数为 1, H_2S 中孤电子对数为 2, 则 NH_3 的键角大于 H_2S , 故 D 错误。

8. C 【解析】键能: $\text{N}-\text{H} > \text{P}-\text{H}$, 键能越大, 稳定性越强, 因此 NH_3 的热稳定性大于 PH_3 , A 正确; N 与 H 的电负性差值大于 P 与 H 的电负性差值, 且 NH_3 和 PH_3 均为三角锥形, 故 NH_3 分子的极性较强, B 正确; 一般对于分子晶体来说, 相对分子质量越大, 范德华力越大, 沸点越高, 但氨分子之间存在氢键, 则沸点: $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$, C 错误; 由于 N 的电负性大于 P 的电负性, NH_3 中 $\text{N}-\text{H}$ 的键长比 PH_3 中 $\text{P}-\text{H}$ 的键长要短, 所以在 NH_3 中成键电子对更靠近 N, 排斥力更大, 以致键角更大, D 正确。

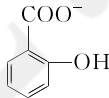
9. D 【解析】CO 的结构式为 $\text{C} \equiv \text{O}$, 则 1 个 CO 分子内只含有 1 个 σ 键和 2 个 π 键, A 正确; 原子半径: $\text{C} < \text{Si}$, 共价键键长: $\text{C}-\text{H} < \text{Si}-\text{H}$, 键能: $\text{C}-\text{H} > \text{Si}-\text{H}$, 共价键的牢固程度: $\text{C}-\text{H} > \text{Si}-\text{H}$, 因此甲硅烷没有甲烷稳定, B 正确; 碳化硅和单晶硅均属于共价晶体, 原子半径: $\text{C} < \text{Si}$, 键长: $\text{C}-\text{Si} <$

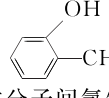
$\text{Si}-\text{Si}$, 共价键的牢固程度: $\text{C}-\text{Si} > \text{Si}-\text{Si}$, 故熔点: $\text{SiC} > \text{Si}$, C 正确; 还原性与键长无关, D 错误。

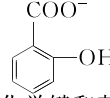
10. C 【解析】基态 Cu 原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, 基态 Zn 原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, 锌的价电子为全满较稳定结构, 不易失去一个电子, 电离能较大, 故第一电离能: $\text{Zn} > \text{Cu}$, 解释不合理, A 不符合题意; 二氧化硅为共价晶体, 二氧化碳为分子晶体, 故熔点: $\text{SiO}_2 > \text{CO}_2$, 解释不合理, B 不符合题意; 烷基是推电子基团, 烷基越长, 推电子效应越大, 羧基中的羟基的极性越小, 羧酸的酸性越弱, 因此甲酸的酸性大于乙酸的, 即 $\text{O}-\text{H}$ 的极性: $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$, 导致甲酸中羧基更容易电离出 H^+ , 使得酸性: $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$, 解释合理, C 符合题意; O_3 为非极性分子, O_3 为极性分子, 且 O_3 分子中为极性键, D 不符合题意。

11. D 【解析】分子中 Al 参与形成 3 个 σ 键, 没有孤电子对, 因此其杂化轨道类型为 sp^2 杂化, A 正确; AsH_3 中 As 有孤电子对, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 中 Al 具有能接受孤电子对的空轨道, 可以与 AsH_3 形成稳定的配合物, B 正确; 结合题意可知, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 与足量 CH_3OH 反应的化学方程式为 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{Al}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{CH}_4 \uparrow$, C 正确; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 与水反应剧烈, 所以其着火时不能用水灭火, 故不可以用泡沫灭火器灭火, D 错误。

12. D 【解析】基态中心离子 Fe^{2+} 核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$, 有 14 种空间运动状态, A 错误; 硫酸根离子的中心原子的价层电子对数为 $4 + \frac{6 - 4 \times 2 + 2}{2} = 4$, 孤电子对数为 0, 水分子的中心原子的价层电子对数为 $2 + \frac{6 - 2 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 2, 两者中心原子都为 sp^3 杂化, 成键电子对与成键电子对之间的排斥力 $<$ 孤电子对与成键电子对之间的斥力 $<$ 孤电子对与孤电子对之间的斥力, 后者有孤电子对, 键角要更小, B 错误; H_2O 与 Fe^{2+} 之间为配位键, H_2O 与 SO_3^{2-} 之间为氢键, 作用力不同, C 错误; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 失水后可转为 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 只失去右上角的水分子, 故此过程只破坏了氢键, D 正确。

13. (1) $<$  能形成分子内氢键, 使其更难电离出 H^+
(2) NH_3 分子间能形成氢键

(3) $\text{O}-\text{H} >$ 氢键 $>$ 范德华力  形成分子内氢键, 而 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 形成分子间氢键, 分子间氢键使分子间的作用力增大, 沸点升高
(4) 硅烷为分子晶体, 随相对分子质量增大, 分子间作用力增强, 沸点升高

【解析】(1) 氧的电负性较大, 则  中形成分子内氢键, 即 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, 其大小介于化学键和范德华力之间, 使其更难电离出 H^+ , 则水杨酸第二步电离常数小于苯酚的电离常数。(2) 分子间氢键能使分子间的作用力增大, 使物质的熔、沸点升高。

限时集训 (十)

1. A 【解析】原子间优先形成 σ 键, 三种物质中均有碳碳之间的 σ 键, A 项正确; 金刚石中所有碳原子均采用 sp^3 杂化, 石墨中所有碳原子均采用 sp^2 杂化, 石墨炔中苯环上的碳原子采用 sp^2 杂化, 碳碳三键上的碳原子采用 sp 杂化, B 项错误; 金刚石为共价晶体, 石墨为混合型晶体, C 项错误; 金刚石中没有自由移动的电子, 不能导电, D 项错误。

2. D 【解析】 FeS_2 、 CaC_2 中存在离子键和非极性共价键, MgBr_2 中只含有离子键, 含有的化学键类型不相同, 故 A 错误; 共价晶体的熔沸点不一定高于金属晶体, 有的金属晶体的熔沸点很高, 故 B 错误; 干冰是固态二氧化碳, 冰是由水分子有序排列形成的结晶, 水分子间靠氢键连接在一起形成非常“开阔”(低密度)的刚性结构, 干冰的密度大于冰, 故 C 错误; PCl_3 、 NH_3 分子中心原子价层电子对数分别是 $3 + \frac{5 - 1 \times 3}{2} = 4$, $3 + \frac{5 - 1 \times 3}{2} = 4$, 均形成 3 个 σ 键, 含有一个孤电子对, 均为 sp^3 杂化, 故 D 正确。

3. C 【解析】胆矾属于离子晶体, 含有离子键和共价键, A 错误; Cu 原子核外电子数为 29, 核外电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, 失去 4s 和 3d 能级上各一个电子形成 Cu^{2+} , 故 Cu^{2+} 价层电子排布为 $3d^9$, B 错误; 由于胆矾晶体中的水有两

类,一类是形成配体的水分子,一类是形成氢键的水分子,结构上有所不同,因此加热过程中胆矾中的水会分步失去,C正确;在题述结构示意图中,存在 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ 与 H_2O 间的氢键,但氢键不是化学键,D错误。

4. C 【解析】Ti是22号元素,故基态Ti原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$,A错误;由于F的电负性大于Cl、Br、I,Ti与F的电负性差值为 $2.5 > 1.7$, TiF_4 为离子化合物,熔点最高,而Cl、Br、I的电负性与Ti的差值均小于1.7,即其他三种均为共价化合物,为分子晶体,对于组成和结构相似的分子晶体,随相对分子质量的增大,分子间作用力增大,熔点逐渐升高,且一般晶体的熔点:离子晶体大于分子晶体,故 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 、 TiF_4 熔点依次升高,B错误;用图(b)晶胞中的金属卤化物光电材料制作的太阳能电池,在使用过程中产生单质铅和碘,导致光电材料损坏,会降低器件效率和使用寿命,C正确;图(b)中距离 Pb^{2+} 最近的是处于面心的6个 I^- , Pb^{2+} 的配位数为6,图(a)中 Ti^{4+} 的配位数也是6,图(b)中 Pb^{2+} 和图(a)中 Ti^{4+} 的空间位置相同,D错误。

5. C 【解析】由晶胞结构可知,钛酸钙由 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 和 O^{2-} 构成,属于离子晶体,A正确;由均摊法可知,1个晶胞中含有 O^{2-} 的个数是 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,含有 Ti^{4+} 的个数是1,含有 Ca^{2+} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,则钛酸钙的化学式为 CaTiO_3 ,故B正确;

每个晶胞中含有 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个 Ca^{2+} ,C错误;该晶体中 Ca^{2+} 和 TiO_3^{2-} 之间存在离子键, TiO_3^{2-} 中存在共价键,D正确。

6. B 【解析】根据ZnS的晶胞结构,以顶角的 Zn^{2+} 为例,与之距离最近的 S^{2-} 位于面心,一个晶胞中共有3个,根据晶体的堆积方式可知,一个 Zn^{2+} 被8个晶胞共用,故符合条件的 Zn^{2+} 共有 $\frac{3 \times 8}{2} = 12$ 个,A项错误;价带产生羟基自由基的反应式为 $\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \longrightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$,B项正确;水中的有机腐质不断消耗价带产生的羟基自由基促进反应不断进行,最后转化为 CO_2 ,有机腐质按 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 计,其中C元素的平均化合价为0价,转化为 CO_2 , CO_2 中C元素化合价为+4价,则1 mol $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 理论上失去12 mol电子,理论上价带也失去

12 mol电子,C项错误; ZnS 晶体的密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times \frac{97}{N_A}}{(a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{3.88 \times 10^{23}}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,D项错误。

7. C 【解析】B代表 Pb^{2+} ,个数为1,C代表的离子个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,则为 I^- ,A位于顶角,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,A代表 CH_3NH_3^+ ,B正确;由图可知,距离A最近且等距离的C在面心,一个横截面有4个,有三个横截面,因此共有12个,A正确;根据晶胞结构可知,B原子处于C原子所形成的正八面体空隙中,C错误;根据晶胞中原子的相对位置可知,A为(0,0,0),B为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$,则C的原子分数坐标为 $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$,D正确。

8. C 【解析】Fe为26号元素,基态Fe原子的简化电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$,A错误;由晶胞结构可知坐标为 $(1, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ 的原子是Z原子,即Fe原子,B错误;Se原子Y到X所在棱的距离为 $\frac{\sqrt{2}a}{2} \text{ nm}$,若交到f点,X到f的距离为 $\frac{b}{6} \text{ nm}$,则X、Y两点间的距离为 $\frac{\sqrt{18a^2 + b^2}}{6} \text{ nm}$,C正确;Li原子有8个位于顶角、1个位于体心,个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,Fe有8个位于面上,个数为 $8 \times \frac{1}{2} = 4$,Se原子有8个位于棱上、2个位于体内,个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$,晶胞的质量为 $\frac{7 \times 2 + 56 \times 4 + 79 \times 4}{N_A} = \frac{554}{N_A} \text{ g}$,晶胞体积为 $a^2 b \times 10^{-21} \text{ cm}^3$,晶体密度为 $\frac{5.54 \times 10^{23}}{a^2 b N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,D错误。

9. (1)①bd ② $\frac{4.86}{N_A \times xyz} \times 10^{23}$

(2)① Ni_3Pt (或 PtNi_3) ② $1:3 \frac{\sqrt{2}}{2}a$

【解析】(1)①该锆化合物晶胞的表示方式有多种,a中 CH_3NH_3^+ 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, I^- 的个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$, Ge^{2+}

的个数为1;b中 CH_3NH_3^+ 的个数为1, I^- 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, Ge^{2+} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$;c中 CH_3NH_3^+ 的个数为1, I^- 的个数为 $10 \times \frac{1}{4} = 2.5$, Ge^{2+} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$;d中 CH_3NH_3^+ 的个数为1, I^- 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$, Ge^{2+}

的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$;结合a中晶胞结构可知图中b、d图也能表示此化合物的晶胞。②由①中分析可知,晶胞中含 CH_3NH_3^+ 的个数为1,含 I^- 的个数为3,含 Ge^{2+} 的个数为1,则

晶胞a的密度为 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{486}{N_A \times x \times y \times z \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4.86}{N_A \times xyz} \times 10^{23} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。(2)①由铂镍合金晶胞可知,Pt的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,Ni的个数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,故化学式为 Ni_3Pt 。

②完全由镍原子构成的八面体空隙的中心在晶胞的体心,铂原子和镍原子共同构成的八面体空隙的中心在棱心,棱心的八面体贡献率为 $\frac{1}{4}$,故二者的数目之比为1:3,而两种八面体空隙中心最近的距离是棱心和体心的距离,为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ pm}$ 。

限时集训(十一)

- B 【解析】二氧化硅常温下不是气体,A错误;二氧化硅可用于制光导纤维,干冰升华时吸收能量,使空气中周围环境的温度降低,可用于人工降雨,B正确;二氧化氮不是酸性氧化物,C错误;二氧化硅不溶于水,不能与水反应生成相应的酸,二氧化氮不是酸性氧化物,与水反应生成硝酸和一氧化氮,D错误。
- A 【解析】 BeO 具有难溶于水、高熔点等性质,则其耐高温,因此可作耐火材料,A正确;硼酸可作润滑剂是因为硼酸晶体有类似于石墨的片层状结构,层之间易滑动,B错误;铝热反应常用于冶炼高熔点金属,其原理为铝与某些金属氧化物在高温条件下发生反应,铝热反应中铝失电子化合价升高,故铝作还原剂,反应中体现出其还原性,C错误;二氧化硅具有良好的光学特性,可用于制造光导纤维,与其硬度大无关,D错误。
- D 【解析】“84”消毒液的有效成分 NaClO 与洁厕灵的主要成分盐酸发生反应生成有毒气体氯气,A正确; NaHCO_3 受热易分解放出二氧化碳气体,故做面包时用 NaHCO_3 作膨松剂,B正确;维生素C具有强还原性, NaNO_2 中毒时可用维生素C将 NaNO_2 还原,C正确; FeCl_3 溶液和Cu发生反应: $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} \longrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$,该反应不是置换反应,D错误。
- D 【解析】 SiC 具有优异的高温抗氧化性能,故可以用作耐高温结构材料,A正确; CH_3COOH 具有弱酸性,可以和碳酸钙反应,故可以用于除水垢,B正确; FeCl_3 具有氧化性,可以和铜反应,故可用于蚀刻铜制品,C正确; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可用于中和过多的胃酸,是因为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能与盐酸反应,D错误。
- B 【解析】液态的钾钠合金可用于原子反应堆导热剂,A正确;牺牲阳极法依据的是原电池原理,铜的活泼性比铁弱,不能保护铁,B错误;常温下,铝遇浓硝酸发生钝化现象,铝罐车可用于运输冷的浓硝酸,C正确; Fe_2O_3 的颜色为红棕色,可用作红色颜料,D正确。
- A 【解析】氯酸钠中氯元素的化合价为+5价,具有氧化性,能和还原性物质反应生成 ClO_2 ,A正确;氯气和溴离子反应生成溴,是利用氯气的氧化性,B错误;次氯酸具有强氧化性,能漂白棉、麻等,不是利用其不稳定性,C错误;氯化铁具有氧化性,能和铜反应生成氯化铜和氯化亚铁,D错误。
- B 【解析】氧化铝熔点很高,不易熔化,故氧化铝可以作耐火材料,A正确;打印机墨粉中使用 Fe_3O_4 ,是利用了其磁性, CuO 不具有磁性,故不能用 CuO 代替 Fe_3O_4 ,B错误;波尔多液由硫酸铜和石灰乳配制而成,能使蛋白质变性,可用于农作物杀菌,C正确; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 易汽化而吸收热量,可使局部冷冻麻醉,D正确。
- D 【解析】使用 CaSO_4 来减轻盐碱地(含 Na_2CO_3)的碱性,是因为硫酸钙与碳酸钠反应生成难溶的碳酸钙和硫酸钠,硫酸钠溶于水显中性,使土壤碱性降低,硫酸钙为强酸强碱盐,不显酸性,A错误; H_2S 电离的 S^{2-} 可与 Hg^{2+} 结合成沉淀而除去 Hg^{2+} ,B错误;液氨汽化吸收大量的热,故 NH_3 可用作制冷剂,与溶解性无关,C错误;铁表面镀锌形成原电池,Zn作负极,铁作正极,铁被保护,该方法为牺牲阳极法,D正确。
- A 【解析】电子跃迁到激发态过程中吸收能量,处于较高能量的电子不稳定,很快跃迁回能量较低的轨道,多余的能以光的形式释放出来,使火焰呈现颜色,这也是焰色试验的原理,故利用金属(包括钾元素)燃烧呈现不同焰色的性质可以

制作烟花,A 错误;葡萄酒中添加 SO_2 作抗氧化剂,利用 SO_2 的还原性,B 正确;高铁酸钾中铁元素为 +6 价,具有强氧化性,可用于自来水的杀菌消毒,C 正确; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 显碱性,可用于处理酸性废水,D 正确。

限时集训(十二)

- 【解析】**由图中铁元素的化合价及所属类别,可确定 a 为 Fe ,b 为 FeO ,c 为 Fe_2O_3 ,d 为含 Fe^{3+} 的盐,e 为含 Fe^{2+} 的盐,f 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,g 为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,d 为含 Fe^{3+} 的盐,e 为含 Fe^{2+} 的盐, Fe^{3+} 能与苯酚发生显色反应,而 Fe^{2+} 与苯酚不能发生显色反应,所以可用苯酚溶液鉴别 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ,A 正确;a 为 Fe ,c 为 Fe_2O_3 ,Fe 与水在高温下不反应,在高温下反应生成 Fe_3O_4 ,不可直接生成 Fe_2O_3 ,B 错误;d 为含 Fe^{3+} 的盐,与 Cu 反应生成 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} ,不能生成 Fe,C 错误; Fe^{2+} 能一步转化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 能一步转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,但 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不能一步转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,D 错误。
- 【解析】**d 为 +6 硫的含氧酸,为硫酸,c 为 +4 硫的氧化物,为二氧化硫,a 为 -2 硫的氢化物,为硫化氢。浓硫酸和二氧化硫不反应,和硫化氢反应,故浓硫酸可用于干燥 c,但不可用于干燥 a,A 正确;b 为硫单质,难溶于水,微溶于酒精,易溶于 CS_2 ,B 正确;金属冶炼时产生的二氧化硫经催化氧化转化为三氧化硫,再用 98.3% 的浓硫酸吸收,工业上可用于制备硫酸,C 正确;a 和 c 反应可生成 b,硫化氢中硫元素由 -2 价变为 0 价,二氧化硫中硫元素由 +4 价变为 0 价,根据电子守恒可知,氧化产物与还原产物的质量之比为 2:1,D 错误。
- 【解析】** Cl_2 溶于水充分反应,发生可逆反应,转移电子数无法确定,A 错误;由“价一类”二维图推测 ClONO_2 中 Cl 为 +1 价,N 为 +5 价,可能具有强氧化性,能水解生成两种酸 HClO 和 HNO_3 ,B 正确;工业上常用 $5\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl}(\text{稀}) = 5\text{NaCl} + 4\text{ClO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 制备消毒剂 ClO_2 , NaClO_2 中 Cl 元素由 +3 价升高到 +4 价, ClO_2 为氧化产物, NaClO_2 中 Cl 元素由 +3 价降低到 -1 价,部分 NaCl 为还原产物,该反应中 n(氧化产物):n(还原产物)=4:1,C 错误; NaClO_2 和 NaClO 溶液具有强氧化性,不能利用 pH 试纸测定 pH,应利用 pH 计测定 pH 用于比较酸性强弱,D 错误。
- 【解析】**硫在氧气中燃烧,生成 SO_2 ,不能直接生成 SO_3 ,A 错误;X 为 SO_2 ,Y 为 SO_3 ,二者本身均不能电离出离子而导电,属于非电解质,B 错误; CuS 是难溶于水的黑色固体,溶于硝酸发生氧化还原反应,C 正确;单质硫与铜反应生成硫化亚铜,不能由单质直接化合生成 CuS ,D 错误。
- 【解析】**由图中元素化合价、物质类别可知,a 为 NH_3 ,b 为 N_2 ,c 为 NO ,d 为 NO_2 ,e 为 HNO_3 或硝酸盐,而 a' 为 HCl ,b' 为 Cl_2 ,c' 为 HClO 或次氯酸盐,d' 为 HClO_3 或氯酸盐,e' 为 HClO_4 或高氯酸盐。a' 为 HCl ,c' 为 HClO 或其盐,在酸性条件下 HCl 、 HClO (或其盐)会发生氧化还原反应产生 Cl_2 ,A 正确;工业上利用 NH_3 催化氧化生成 NO , NO 再氧化生成 NO_2 , NO_2 与水反应生成 HNO_3 ,没有将 NH_3 氧化为 N_2 的过程,B 错误;d' 为 HClO_3 或氯酸盐, ClO_3^- 中的中心 Cl 原子的价层电子对数是 $3 + \frac{7+1-2 \times 3}{2} = 4$,Cl 原子上有一个孤电子对,所以阴离子空间结构为三角锥形,而 VSEPR 模型是四面体形,二者结构不相同,C 正确;a 为 NH_3 ,b' 为 Cl_2 ,二者会发生氧化还原反应: $8\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$,在该反应中 Cl_2 为氧化剂,在参加反应的 8 个 NH_3 中,2 个为还原剂,所以氧化剂与还原剂的物质的量之比为 3:2,D 正确。
- 【解析】**电解饱和 NaCl 溶液产生 NaOH 、 H_2 、 Cl_2 ,X 是 NaOH , H_2 、 Cl_2 反应产生 HCl ,焦炭与石英在高温下反应产生粗硅, HCl 与粗硅反应产生 SiHCl_3 和少量 SiCl_4 , SiHCl_3 和 SiCl_4 是沸点不同的混合物,经分馏分离提纯得到 SiHCl_3 , SiHCl_3 和 H_2 在加热条件下反应产生多晶硅和 HCl ,所以 Y 是 H_2 ,Z 是 Cl_2 。根据上述分析可知 X 是 NaOH ,Y 是 H_2 ,Z 是 Cl_2 ,A 正确;焦炭与 SiO_2 在高温下发生反应制取粗硅,CO 反应的化学方程式为 $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si} + 2\text{CO} \uparrow$,同时可发生副反应: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{SiC} + 2\text{CO} \uparrow$,B 正确; SiHCl_3 和 SiCl_4 是沸点不同的互溶的液体混合物,可以采用蒸馏方法进行分离,而不是采用萃取、分液的方法,C 错误;已知 SiHCl_3 遇水剧烈水解,且 H_2 是可燃性气体,与 O_2 混合点燃可能会发生爆炸,因此为防止 SiHCl_3 水解而损失及 H_2 燃烧,“还原”步骤在无水、无氧条件下进行,D 正确。
- 【解析】**二氧化铈(CeO_2)废渣加入盐酸、过氧化氢浸,得到含有 Ce^{3+} 的溶液,加入氨水中和过量的盐酸,加入萃取剂 HA 萃取后再加入酸反萃取,分离出水层,加入氨水、碳酸氢铵生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 。“酸浸”过程中四价铈转化为三价铈,铈元素化合价降低, CeO_2 作氧化剂,根据得失电子守恒可知, H_2O_2 中氧元素化合价升高,作还原剂,A 错误;加氨水“中和”去除过量盐酸,降低 H^+ 浓度,利于平衡向生成 CeA_3 (有机层)的方向移动,目的是提高 Ce^{3+} 的萃取率,B 正确;根据萃取原理可知,“反萃取”中通过增大 H^+ 浓度使平衡逆向移

- 动,有利于将有机层中的 Ce^{3+} 尽可能多地转移到水层,试剂 a 可为盐酸或硫酸,C 错误;“沉淀”时 Ce^{3+} 、氨水、碳酸氢铵反应生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 沉淀,反应的离子方程式为 $2\text{Ce}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$,D 错误。
- 【解析】**M 中加入过量氢氧化钠溶液,若有铝、氧化铝,则转化为四羟基合铝酸钠,铜、氧化铁不反应,可在固体 N 中;固体 N 中加入过量稀盐酸,氧化铁和盐酸生成氯化铁、氯化铁会与铜生成氯化铜和氯化亚铁,得到固体 P,说明铜过量,蓝绿色溶液为氯化铜、氯化亚铁和盐酸的混合溶液。固体 P(Cu)一定是纯净物,A 正确;若 $m_2 < m_1$,则原混合物中可能含有和氢氧化钠反应的铝或氧化铝或两者均有,B 正确;蓝绿色溶液中一定含有的金属阳离子为 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} ,C 正确;若不含铝、氧化铝,则向溶液 N 中通入足量的 CO_2 ,不能观察到白色沉淀生成,D 错误。
 - 【解析】**辉铋矿(主要成分为 Sb_2S_3 ,还含有 As_2S_3 、 CuO 、 SiO_2 等)中加入盐酸和 SbCl_3 ,浸出液中除过量盐酸和 SbCl_3 之外,还含有 SbCl_3 、 AsCl_3 、 CuCl_2 等,滤渣 1 中除了生成的 S 之外还有未溶解的 SiO_2 ;浸出液中加入 Sb,Sb 将 SbCl_3 还原为 SbCl_5 ;加入 Na_2S 时使 Cu^{2+} 沉淀完全,过滤得到的滤渣 2 为 CuS ;滤液中加入 NaH_2PO_4 除砷,生成亚磷酸和砷单质, SbCl_3 经一系列操作得到 Sb_2O_3 。工艺流程中没有生成 SbCl_5 的步骤,因此 SbCl_3 不能循环利用,A 错误;滤渣 1 的主要成分是 S 和 SiO_2 ,B 正确;由流程可知,“除砷”时 AsCl_3 和加入的 NaH_2PO_4 反应生成 As,As 元素化合价降低,同时 P 元素化合价升高,会生成 H_3PO_3 ,该反应的化学方程式为 $2\text{AsCl}_3 + 3\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{As} \downarrow + 3\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{NaCl} + 3\text{HCl}$,C 正确; SbCl_3 加入大量水中,还要加少量氨水使水解更充分,得到更多 Sb_2O_3 ,D 正确。
 - 【解析】**含银废催化剂中加入稀硝酸, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 因不溶而成为废渣,Ag 与稀硝酸发生反应: $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3(\text{稀}) = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,所以气体 B 为 NO;浸渣中加入 NaCl,Ag⁺ 转化为 AgCl 沉淀;浸渣中加入氨水溶解 AgCl ,生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 等,加入 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,发生反应: $4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag} \downarrow + \text{N}_2 \uparrow + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。废渣中含 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,A 错误;气体 B 为 NO,与 NaOH 溶液不反应,所以不可以直接通入 NaOH 溶液除去,B 错误;溶解过程中,加入氨水溶解 AgCl ,生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 等,由于氢氧化钠溶液不能将 AgCl 溶解,因此氨水不可以换成氢氧化钠溶液,C 错误;还原过程中生成无毒气体,则其为 N_2 ,设 Ag 的物质的量为 12 mol,则生成 NO(B)为 4 mol,生成 N_2 (C)为 3 mol,从而得出 B 与 C 的物质的量的理论比值为 4:3,D 正确。
 - 【解析】**用 MnO_2 与浓盐酸反应制备氯气需要加热,A 错误;盐酸易挥发,会使硅酸钠溶液变浑浊,干扰实验,B 错误;盐酸与 Na_2SO_3 反应生成 SO_2 , SO_2 使品红溶液褪色,证明其具有漂白性,C 正确;使澄清石灰水变浑浊的气体可能是 CO_2 或 SO_2 ,则 X 溶液中可能含 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 HSO_3^- 等,D 错误。
 - 【解析】**本实验制备 Cl_2O 的实验原理是 $2\text{Cl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{Cl}_2\text{O}$ 。在 A 装置中制备氯气,氯气中混有 HCl,为防止 HCl 干扰实验,需要除去,即装置 B 盛放饱和食盐水,C 装置为发生装置,D 装置为收集装置。检验虚框中装置的气密性,可用液差法,止水夹夹住装置 A 两端橡胶管,打开分液漏斗活塞,加水,一段时间后,水不能顺利流下,则气密性良好,A 正确;因制备反应为 $2\text{Cl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{Cl}_2\text{O}$,需要有水参与,不能用浓硫酸除去水,装置 B 中试剂应是饱和食盐水,用于除去 HCl,B 错误;根据 Cl_2O 的沸点,并且在液氨中冷凝,所以装置 D 为收集装置,C 正确; Cl_2O 浓度过高易发生分解并爆炸,通入 N_2 可稀释 Cl_2O ,降低爆炸风险,D 正确。
 - 【解析】**由实验装置图可知,装置 A 中浓氨水与碱石灰或氧化钙反应制备氨气,装置 B 中盛有的碱石灰用于干燥氨气;装置 E 中浓硝酸与铜反应制备二氧化氮,装置 D 中盛有的五氧化二磷或硅胶用于干燥二氧化氮,装置 C 中氨气与二氧化氮在催化剂作用下反应生成氮气和水的。固体 X 为碱石灰或氧化钙,不可能是无水氯化钙,因为无水氯化钙会吸收氨气,A 错误;甲试剂为用于干燥氨气的碱石灰,不可能是能与氨气反应的五氧化二磷,B 错误;二氧化氮的密度比空气大,所以实验时先通入二氧化氮排尽装置中的空气,有利于氨气充分与二氧化氮反应,可以减少空气对实验的干扰,C 正确;由得失电子数目守恒可知,浓硝酸与铜反应时,还原剂铜与氧化剂浓硝酸的物质的量之比为 1:2,D 错误。
 - 【解析】**通入一段时间 N_2 ,目的是赶走装置中的空气,防止 Na_2SO_3 和生成的 SO_2 气体被氧化,A 正确;二氧化硫气体溶于水,溶液显酸性,在酸性溶液中其能被 NO_3^- 、 Fe^{3+} 氧化为 SO_4^{2-} ,则 Y 中产生的白色沉淀只能是 BaSO_4 ,B 错误;在 X 装置中发生的反应为 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 =$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$, 此反应不是氧化还原反应, 不能体现浓硫酸的氧化性, C 正确; 若将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 换成氨水, 通入 SO_2 后, SO_2 和水反应生成的亚硫酸会与氨水继续反应生成亚硫酸铵, 生成的亚硫酸铵和氯化钡反应生成 BaSO_3 沉淀, D 正确。

15. C 【解析】该“化学多米诺实验”在 B、D 中均发生反应 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$, D 中还发生反应 $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$, 生成的 Cu 会附着在 Zn 表面, 在稀硫酸中形成铜锌硫酸原电池, D 中氢气生成速率会更快; B 中生成的氢气会将 C 中液体压入 D 中, D 中生成的氢气会将 E 中溶液压入 F 中发生反应 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\text{O} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, F 中生成的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 会随着溶液流入 G 中, 使 H_2O_2 催化分解产生氧气, 氧气通入 H 中发生反应 $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \downarrow$, 造成溶液变浑浊。装置气密性良好, 才能保证装置内部随着气体产生而气压增大, 将液体压入下一个装置, 使多个反应依次发生, A 正确; B 中生成的氢气将 C 中溶液压入 D 中, C 中液体减少, B 正确; D 中有铜锌硫酸原电池形成, 电化学腐蚀速率快于化学腐蚀速率, 所以 D 中反应速率更快, C 错误; H 中发生反应 $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \downarrow$, 生成单质硫沉淀, 造成溶液出现浅黄色浑浊, D 正确。

提能训练 (一)

提能点 1

1. (1) 适当升高温度, 将钼精矿粉碎, 增大空气通入量 (任答两点)
 $(2) 4\text{ReS}_2 + 10\text{CaO} + 19\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 + 8\text{CaSO}_4$
 $(3) \text{CaSO}_4$ (4) 氨水
 $(5) 2\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 7\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Re} + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$
【解析】 钼精矿在空气中焙烧, 硫元素转化成二氧化硫, 二氧化硫与生石灰、氧气反应生成硫酸钙, 钼元素转化成 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$, 钼元素转化成 CaMoO_4 , 加入硫酸、软锰矿, 硫酸钙属于微溶物, 过滤, 得到浸渣 CaSO_4 , 加入氨水和生石灰, 得到 NH_4ReO_4 , 然后过滤, 通过萃取和反萃取、蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥得到产品。(1) 为了提高“焙烧”过程的效率, 可以适当升高温度、将钼精矿粉碎、搅拌、适当增大空气的通入量等。(2) ReS_2 在反应中转化成 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 和 CaSO_4 , ReS_2 作还原剂, 氧气作氧化剂, 所得化学反应方程式为 $4\text{ReS}_2 + 10\text{CaO} + 19\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 + 8\text{CaSO}_4$ 。(4) “反萃取”获得 NH_4ReO_4 , 为了不产生新杂质, 且 $\text{R}_3\text{N} + \text{H}^+ + \text{ReO}_4^- \rightleftharpoons \text{R}_3\text{N} \cdot \text{HReO}_4$ 的平衡向左移动, 所加试剂为氨水。(5) 铵盐热稳定性较差, 一般分解为氨气、水和氧化物, 氢气还原金属氧化物得到 Re, 总反应方程式为 $2\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 7\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Re} + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ 。
2. (1) $\text{SnO} + 2\text{H}^+ = \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 搅拌、适当升高温度、适当增大硫酸浓度等 (任写 2 条)
 $(2) \text{PbSO}_4$
 (3) 使 CrO_4^{2-} 转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 $(4) \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH} + 3\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ B
【解析】 废旧锡铬合金加硫酸热溶后, 溶渣中为 PbSO_4 , 其他物质转化为硫酸盐; 调节 pH₁ 得到物相 1, 经过处理得到粗锡; 物相 2 经过处理得到 Cr_2O_3 ; 熔融氧化时发生反应 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH} + 3\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 固体水溶后调节 pH₂, 使铬酸钠转化为重铬酸钠, 即使 CrO_4^{2-} 转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 加入 KCl 经过转化、分离得到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。(1) 硫酸“热溶”时发生的非氧化还原反应为 $\text{SnO} + 2\text{H}^+ = \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$; 加快“热溶”速率的措施有搅拌、适当升高温度、适当增大硫酸浓度等 (任写 2 条)。(3) “调 pH₂”的作用是使 CrO_4^{2-} 转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。(4) “熔融氧化”时发生的化学反应为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH} + 3\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; “熔融氧化”应该在坩埚中进行, 因用到了 NaOH, 不能选石英坩埚, 应选铁坩埚, 故选 B。
3. (1) $2\text{SbOCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
 (2) ①次磷酸钠 sp^3 ② $4\text{AsCl}_3 + 3\text{NaH}_2\text{PO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{As} \downarrow + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 9\text{HCl} + 3\text{NaCl}$
 $(3) 5\text{SbCl}_3 \xrightarrow{\text{电解}} 3\text{SbCl}_5 + 2\text{Sb}$ 或 $5\text{Sb}^{3+} \xrightarrow{\text{电解}} 3\text{Sb}^{5+} + 2\text{Sb}$
【解析】 以某矿渣 (主要成分为 Sb_2O_3 , 含有少量 CuO 、 As_2O_3 等杂质) 为原料制备 SbCl_3 , 矿渣用盐酸浸出, Sb_2O_3 、 CuO 、 As_2O_3 分别与盐酸反应生成 SbCl_3 、 CuCl_2 、 AsCl_3 , 少量 Sb_2O_3 转化为 SbOCl , 过滤出难溶性杂质和 SbOCl , 滤液中加入 Na_2S , 沉淀 Cu^{2+} , 过滤除去 CuS, 滤液中加入 NaH_2PO_2 除去 AsCl_3 , 电解滤液制得金属 Sb, 用氯气氧化 Sb 制得 SbCl_3 。(1) 滤渣 1 的主要成分是 SbOCl , 将滤渣 1 用氨水浸取使其转

- 化为 Sb_2O_3 , 即 SbOCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成 Sb_2O_3 、 NH_4Cl 和 H_2O , 离子方程式为 $2\text{SbOCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。(2) ①次磷酸为一元中强酸, NaH_2PO_2 的化学名称为次磷酸钠, H_3PO_4 中磷原子的杂化类型与 PO_4^{3-} 相同, 其价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (5 + 3 - 4 \times 2) = 4$, 磷原子的杂化类型为 sp^3 ; ②除砷过程中 AsCl_3 和 NaH_2PO_2 反应生成 As 和 H_3PO_4 , 根据得失电子守恒和原子守恒配平化学方程式为 $4\text{AsCl}_3 + 3\text{NaH}_2\text{PO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{As} \downarrow + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 9\text{HCl} + 3\text{NaCl}$ 。(3) 电解 SbCl_3 溶液时, 被氧化的 Sb 元素与被还原的 Sb 元素的质量之比为 3:2, 生成 SbCl_5 和 Sb 的物质的量之比为 3:2, 则电解方程式为 $5\text{SbCl}_3 \xrightarrow{\text{电解}} 3\text{SbCl}_5 + 2\text{Sb}$ 或 $5\text{Sb}^{3+} \xrightarrow{\text{电解}} 3\text{Sb}^{5+} + 2\text{Sb}$ 。
4. (1) 控制高钛渣颗粒大小均匀, 便于控制酸浸速率和进行程度
 SiO_2 、 CaSO_4 (2) 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 防止 TiO^{2+} 提前水解使绿矾不纯或防止降低钛的回收率 (产品产率)
 $(3) \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{90^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{TiO}_3 \downarrow + 2\text{H}^+$ (4) 防止 Mg、Ti 被氧化变质 (5) B
【解析】 高钛渣 (含 CaTiO_3 、 FeTiO_3 和少量 MgO 、 Fe_2O_3 和 SiO_2) 经“研磨筛分”后用硫酸酸浸, 得到含有 H_2SO_4 、 TiOSO_4 、 MgSO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合溶液, CaSO_4 微溶、 SiO_2 没有溶解, 过滤得到的浸渣为 SiO_2 、 CaSO_4 , 加入铁粉转化时体系中的 Fe^{3+} 被还原, 过滤, 所得滤液经结晶得到绿矾, 在 90°C 时, 所得滤渣中的 TiOSO_4 水解得到 H_2TiO_3 沉淀和 H_2SO_4 , 过滤, 煅烧 H_2TiO_3 发生反应: $\text{H}_2\text{TiO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 制得烧渣为 TiO_2 ; 经过氯化冷凝时, TiO_2 转化为液态 TiCl_4 , TiCl_4 在氯气中被镁还原得到 Ti, Ti 和多余的镁的混合物通过加稀盐酸、过滤, 得到纯 Ti。(1) “筛分”可控制高钛渣颗粒大小均匀, 有利于控制酸浸速率和进行程度; 由转化关系知, 浸渣的主要成分为原料中难溶于酸的 SiO_2 和生成的 CaSO_4 。(2) 由流程信息, “酸浸”后生成 Fe^{3+} , 而“结晶”得到绿矾, 故“转化”工序加入铁粉的目的为将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ; TiO^{2+} 在 90°C 时充分水解成 H_2TiO_3 , 若“结晶”控制温度过高, 会导致 TiO^{2+} 提前水解使制得的绿矾不纯, 又会降低钛的回收率 (或产品产率)。(5) 钛溶于浓盐酸, 故可用稀盐酸分离生成的 Ti 和多余的 Mg 单质。
5. (1) 烧杯、漏斗、玻璃棒 SiO_2 、 CeO_2 (2) 2:1
 $(3) 4\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ce}(\text{OH})_4$ 继续向过滤器中加水浸没沉淀, 待水自然流干, 重复 2~3 次
 $(4) \text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{CeOCl} + 2\text{HCl} \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CeOCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{CeCl}_3 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$, $\text{CeOCl} + 2\text{HCl}(\text{g}) = \text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
【解析】 废玻璃粉末 (含 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 以及其他少量可溶于稀酸的物质) 中加入稀盐酸后, Fe_2O_3 转化为 Fe^{3+} 和其他少量可溶于稀酸的物质留在滤液 A 中, 滤渣 A 为 SiO_2 和 CeO_2 , 加入稀硫酸和过氧化氢后, CeO_2 转化为 Ce^{4+} 进入滤液 B 中, 滤渣 B 为不溶解的 SiO_2 , 向滤液 B 中加入碱后得到 $\text{Ce}(\text{OH})_3$, 通入氧气氧化后得到 $\text{Ce}(\text{OH})_4$, 再在一定条件下生成 CeO_2 。(1) 过滤过程中需要使用铁架台 (带铁圈)、漏斗、滤纸、烧杯和玻璃棒, 玻璃仪器有烧杯、漏斗、玻璃棒。滤渣 A 为不溶于酸的 SiO_2 和 CeO_2 。(2) 第②步反应为 $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ = 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 氧化剂为 CeO_2 , 还原剂为 H_2O , 氧化剂与还原剂的物质的量之比为 2:1。(3) 第④步中反应物为 $4\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 O_2 、 H_2O , 生成物为 $\text{Ce}(\text{OH})_4$, 根据得失电子守恒和原子守恒可得到化学方程式为 $4\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ce}(\text{OH})_4$; 洗涤沉淀的方法为继续向过滤器中加水浸没沉淀, 待水自然流干, 重复 2~3 次。(4) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 受热熔化生成水分子, 水解成 CeOCl 和 HCl , 化合价没有发生变化, 所以该过程根据原子守恒可得到化学方程式为 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{CeOCl} + 2\text{HCl} \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$; 加入 NH_4Cl 后, $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$, 在 HCl 的气流中, 抑制了 CeCl_3 的水解, 反应为 $\text{CeOCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{CeCl}_3 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$, $\text{CeOCl} + 2\text{HCl}(\text{g}) = \text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。
6. (1) $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$
 $(2) \text{MoO}_3$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 溶解度小, 溶液过饱和析出部分 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 晶体
 (3) 将杂质离子 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 转化为相应的金属硫化物沉淀 ZnS 和 CuS 8.3×10^{21}
 $(4) (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温}} 4\text{MoO}_3 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow$
【解析】 钼精矿在空气中焙烧, 焙烧后含钼产物有 MoO_3 、

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 CuMoO_4 和 ZnMoO_4 ，之后氨浸得到滤液 1 和滤渣 1，“滤液 1”中主要的阳离子有 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 NH_4^+ ，滤渣 1 主要是 SiO_2 、 MoO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ，滤液 1 中再加入硫化铵溶液得到杂质金属元素的硫化物沉淀 ZnS 、 CuS ，分离沉淀；之后向滤液中加入 HNO_3 调节 pH 得到四钼酸铵沉淀 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，四钼酸铵焙解可得 MoO_3 。(1) MoS_2 高温下与氧气发生氧化还原反应生成 MoO_3 和 SO_2 ，根据氧化还原反应得

失电子守恒配平方程式可得 $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$ 。(2) 滤渣 1 主要是 SiO_2 、 MoO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ，虽然 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 能溶于氨水，但 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 溶解度小，溶液过饱和析出部分 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 晶体。(3) “除杂”加入适量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的目的是利用沉淀法将杂质离子 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 转化为相应的金属硫化物沉淀。已知： $\text{CuS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.0 \times 10^{-36}$ ， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ $K = 5.0 \times 10^{-14}$ ，由④-③得 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow + 4\text{NH}_3$ ，故 $K' = \frac{K}{K_{\text{sp}}} = \frac{5.0 \times 10^{-14}}{6.0 \times 10^{-36}} = \frac{5}{6} \times 10^{22} \approx 8.3 \times 10^{21}$ 。

提能点 2

- (1) 提高酸浸步骤中铈的浸出率
(2) Fe 、 Cu
(3) $\text{Sb}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SbOCl} \downarrow + 2\text{H}^+$ 避免形成胶体，不利于过滤分离
(4) 铁氰化钾溶液
(5) 碱性过强会造成 Sb_2O_3 的溶解损失
【解析】含铈工业废渣加入稀硫酸酸浸，二氧化硅不反应得到滤渣 1，滤渣 1 中含有 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 H^+ ；滤液 1 加入过量铁粉， Sb^{3+} 、 Fe^{3+} 分别转化为 Sb^{3+} 、 Fe^{2+} ， Cu^{2+} 转化为铜单质，过滤得到滤渣 2，加水稀释水解生成 SbOCl ，酸洗后加入氨水反应， SbOCl 转化为 Sb_2O_3 。(1) 将“滤渣 1”进行二次酸浸的目的是提高酸浸步骤中铈的浸出率，充分利用原料。(3) “稀释水解”后得到滤饼的成分是 SbOCl ，故水解过程中 Sb^{3+} 水解和 Cl^- 反应得到 SbOCl 和 H^+ ，反应为 $\text{Sb}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SbOCl} \downarrow + 2\text{H}^+$ 。(4) 滤饼若洗涤不干净则洗涤液中会含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和铁氰化钾溶液生成蓝色沉淀。(5) Sb_2O_3 为两性氧化物，能和强碱反应，故“中和”需控制溶液的 pH 在 7~8，防止碱性过强造成 Sb_2O_3 的溶解损失，导致产品产率降低。

- (1) 增大反应物的接触面积，提高反应速率，使反应更充分
(2) $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 形成 CaF_2 沉淀，以除去杂质 Ca^{2+}
(3) $5.2 \leq \text{pH} < 7.3$
【解析】高硫锰矿（主要成分为含锰化合物及 FeS ）与氧化锰矿（主要成分为 MnO_2 等锰的氧化物）混合焙烧，得到的烧渣含 MnSO_4 、 Fe_2O_3 及少量 FeO 、 Al_2O_3 ，加入硫酸，得到含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 的酸性溶液，加入二氧化锰将亚铁离子氧化为铁离子，再加入碳酸钙消耗 H^+ ，将铁离子与铝离子以氢氧化物的形式除去，加入 MnF_2 氟化除杂，使溶液中 Ca^{2+} 沉淀完全，此时溶液中的金属离子为 Mn^{2+} ，加入碳酸氢铵溶液发生反应 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，加入硫酸溶解得到硫酸锰溶液，经过蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥等操作得到硫酸锰晶体， MnCO_3 经煅烧得到锰的氧化物。(1) 混合焙烧前将矿石粉碎，增大反应物的接触面积，提高反应速率，使反应更充分。(2) 氧化步骤加入二氧化锰将亚铁离子氧化为铁离子，根据得失电子守恒及元素守恒得反应离子方程式为 $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ；加入 MnF_2 氟化除杂，使溶液中 Ca^{2+} 形成 CaF_2 沉淀，以除去杂质 Ca^{2+} 。(3) 加入碳酸钙消耗 H^+ ，将铁离子与铝离子以氢氧化物的形式除去，结合表中数据可知调节 pH 范围为 $5.2 \leq \text{pH} < 7.3$ 。

- (1) 增大反应物的接触面积，加快反应速率，提高铬铁矿的浸取率
(2) 氢氧化钠溶液（或 NaOH 溶液）使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 均完全转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去
(3) $3\text{NaBiO}_3 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Bi}(\text{OH})_3 + 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Na}^+$
(4) 重结晶
【解析】铬铁矿（主要成分为 FeO 和 Cr_2O_3 ，含有 Al_2O_3 、 SiO_2 等杂质），加入过量稀硫酸浸取，固体 A 为不溶于酸的 SiO_2 ，溶液 B 中含有 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} ，在 B 中加入过氧化氢将 Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} ，调节溶液 pH 可除去 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ，生成氢氧化铁、氢氧化铝沉淀，即固体 D，溶液 E 主要含有 Cr^{3+} ，在溶液 E 中加入 NaBiO_3 和 NaOH ，发生氧化还原反应生成 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ，同时 Cr^{3+} 被氧化为 CrO_4^{2-} ，所以溶液 F 主要含有 Na_2CrO_4 ，酸化可得 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，溶液经蒸发浓缩、冷却结晶可得

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，以此解答该题。(2) 根据表格数据分析，步骤③加的试剂为氢氧化钠溶液；此时溶液 pH 要调到 4.9~5.0 的目的是使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 均完全转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去，而 Cr^{3+} 不沉淀。(3) 反应④中铈酸钠将硫酸铬氧化生成铬酸钠同时生成氢氧化铈，离子反应方程式为 $3\text{NaBiO}_3 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Bi}(\text{OH})_3 + 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Na}^+$ 。(4) 将溶液 H 经过蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥即得红矾钠粗晶体，将红矾钠粗晶体精制的操作为重结晶。

- (1) 避免盐酸挥发，防止 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 水解 $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S} + 6\text{Fe}^{2+}$
(2) 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，便于除去铁元素 3.1
(3) 促进 BiCl_3 水解更充分 (4) 紫红色溶液变浅或变为无色
【解析】(1) 盐酸受热易挥发，且加热会促进 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 水解，不利于后续的处理；根据题意可知 Bi_2S_3 的转化是通过与 Fe^{3+} 的氧化还原反应实现的，产物有 Bi^{3+} 和 S 以及 Fe^{2+} ，离子方程式应为 $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S} + 6\text{Fe}^{2+}$ 。(2) 加入过氧化氢的目的是将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，便于除去铁元素，由于此时铁元素已经完全以铁离子形式存在，所以应将 pH 调整为铁离子完全沉淀的 pH 即最低值为 3.1。(3) 氯化铋水解吸热，通入水蒸气可以提高温度，促进水解。(4) 由原子守恒可知，气体 X 是二氧化硫，通入酸性 KMnO_4 溶液中，由于发生氧化还原反应，实验现象为紫红色溶液变浅或变为无色。
- (1) NaOH （或 Na_2CO_3 ）
(2) 适当升高温度（或适当增大稀硫酸的浓度或延长浸取时间等） SiO_2 、 C
(3) $\text{ClO}_3^- + 6\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 将 Fe^{2+} 先氧化成 Fe^{3+} 再调 pH 除去，避免 Ni^{2+} 损失
(4) $4.7 \leq \text{pH} < 6.7$
(5) 分液漏斗
(6) 蒸发浓缩，冷却至 30.8~53.8℃ 之间结晶并过滤
【解析】含镍废料预处理后，加入稀硫酸进行酸浸，使 Ni 、 Al 、 Fe 元素转化为对应的可溶性硫酸盐， SiO_2 、 C 等不溶物过滤后可除去，滤液中加入 NaClO_3 ，使 Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} ，调节溶液 pH，可使 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 生成氢氧化物沉淀除去，加入有机萃取剂后，形成 NiR_2 （有机相），从而使 Ni^{2+} 与水溶性杂质分离，加入稀硫酸进行反萃取，得到 NiSO_4 溶液，经过蒸发浓缩、控温冷却结晶、过滤、洗涤、低温干燥等操作后，得到 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体，再进一步处理得到产品 Ni_2O_3 。(1) 油脂油污属于酯类，在碱性条件下可以完全水解而被除去，因此在预处理含镍废料时可以用热的 NaOH 溶液或热的 Na_2CO_3 溶液进行碱浸。(2) 提高浸出效率主要从加快反应速率、使反应更充分等角度考虑，因此可采取的措施有适当升高温度、适当增大稀硫酸的浓度、延长浸取时间等。由分析可知滤渣 1 主要成分是 SiO_2 、 C 。(3) NaClO_3 具有氧化性，能把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，反应的离子方程式为 $\text{ClO}_3^- + 6\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。因为 Fe^{2+} 与 Ni^{2+} 生成氢氧化物沉淀的 pH 接近，如调 pH 除去 Fe^{2+} ，会使 Ni^{2+} 损失，因此需要把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 后再除去，避免 Ni^{2+} 损失。(4) 常温下，根据 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ ，结合表格数据得 Ni^{2+} 开始沉淀时， $c(\text{OH}^-) = 10^{-6.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2] = c(\text{Ni}^{2+}) \times c^2(\text{OH}^-) = 0.010 \times 10^{-6.8 \times 2} = 10^{-15.6}$ ，当溶液中 Ni^{2+} 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，根据 $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 计算得 $c(\text{OH}^-) = 10^{-7.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时 $c(\text{H}^+) = 10^{-6.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，为防止 Ni^{2+} 损失，溶液 pH 应小于 6.7。根据表格数据得 Al^{3+} 刚开始沉淀时， $c(\text{OH}^-) = 10^{-10.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = c(\text{Al}^{3+}) \times c^3(\text{OH}^-) = 0.010 \times (10^{-10.3})^3 = 10^{-32.9}$ ，根据计算知 Al^{3+} 完全沉淀时， $c(\text{OH}^-) = 10^{-9.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 Al^{3+} 完全沉淀时溶液 pH=4.7，故为使 Al^{3+} 等杂质离子沉淀完全，pH 应大于等于 4.7。因此需要控制溶液的 pH 范围是 $4.7 \leq \text{pH} < 6.7$ 。

综合提能（一）

- (1) $2\text{H}^+ + \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ SiO_2
(2) 将 Fe^{2+} 完全氧化为 Fe^{3+} ，有利于 Fe^{3+} 与伯胺反应，提高萃取率
(3) 萃取、分液
(4) $4:1$ $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{FeOOH} \downarrow + 8\text{H}^+$
【解析】粉煤灰是从煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰，主要成分有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 和 SiO_2 等物质。加入硫酸酸浸，除去滤渣 SiO_2 等，浸取液加入过量 H_2O_2 和伯胺-煤油，得到水层 I 和有机层，分液后，有机层加入氯化钠溶液反萃取，得到水层 II，水层 II 中再加入过量肼和氧气，得到 FeOOH ， FeOOH 煅烧得到纳米氧化铁。(1) “酸浸”过程中加入稀硫酸，金属氧化物都和稀硫酸反应，只有 SiO_2 不反应，滤渣的主要成分是 SiO_2 ，其中 FeO 发生反应的离子方程式为 $2\text{H}^+ + \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 。(2) 加入过量 H_2O_2 ，可将 Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} ，利于伯胺 ($\text{R}-\text{NH}_2$) 与 Fe^{3+} 反应，提高萃取率。(3) 加入伯胺-煤油对浸取液进行分离，溶液分层，该操作的名称是萃取、分液。(4) 向水层 II 中加入 N_2H_4 可使 Fe^{3+} 转化为

Fe^{2+} 并放出对环境无害的 N_2 , 反应的离子方程式为 $4\text{Fe}^{3+} + \text{N}_2\text{H}_4 = 4\text{Fe}^{2+} + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, 该反应中 Fe 元素化合价由 +3 价变为 +2 价, N 元素化合价由 -2 价变为 0 价, 则该反应中氧化剂与还原剂的物质的量之比为 4:1。

2. (1) MnO_2 (或二氧化锰) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

(2) 将溶液中的 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 沉淀除去; 将溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}

(3) 蒸发浓缩 冷却结晶

(4) $\text{ZnSO}_4 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Ca} = \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Zn}$ 降低葡萄糖酸锌的溶解度

(5) 该同学也能制得葡萄糖酸锌, 但产品可能不纯

【解析】 由已知①可知, 废旧锰锌干电池中的锌皮酸浸过程中, Mn_2O_3 生成 MnO_2 和 Mn^{2+} , 铁转化为 Fe^{2+} , 过滤分离出的沉淀 1 为 MnO_2 , 滤液 1 氧化, 将二价铁转化为三价铁, 同时将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 沉淀, 调节 pH 得到氢氧化铁沉淀, 过滤, 调节滤液 2 的 pH 生成氢氧化锌沉淀, 分离出的氢氧化锌和葡萄糖酸溶液反应得到产品。(1)“沉淀 1”为 MnO_2 ; 酸浸时除去部分锰元素发生的反应为 Mn_2O_3 在酸性条件下自身的氧化还原反应, 生成 MnO_2 沉淀和 Mn^{2+} : $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 。(4) ZnSO_4 与葡萄糖酸钙反应制补锌剂, 两者发生复分解反应生成硫酸钙沉淀和葡萄糖酸锌, 化学方程式为 $\text{ZnSO}_4 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Ca} = \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Zn}$; 趁热过滤后将滤液冷却至室温, 再加入少量乙醇的作用是降低葡萄糖酸锌的溶解度, 利于其析出。(5) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Ca}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与乙醇混合后加入 H_2SO_4 中, 充分反应, 发生复分解反应也会生成葡萄糖酸锌, 但是产品可能不纯。

3. (1) ① $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} \downarrow + 2\text{H}^+$ ② Ni^{2+} 、 Fe^{2+}

(2) 将滤液中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 调节溶液 pH, 使 Fe^{3+} 转化为氢氧化铁沉淀除去 (3) CaF_2 、 MgF_2

(4) ①加入最后半滴标准液, 溶液由橙黄色变为紫色且半分钟内不变色 ② 61.8%

【解析】 由题给流程可知, 粗硫酸镍加入水和硫酸溶解, 将金属元素转化为可溶的硫酸盐, 向溶液中通入硫化氢气体, 将溶液中的铜离子转化为硫化铜沉淀, 铁离子被还原转化为亚铁离子, 过滤得到含有硫化铜的滤渣和滤液 1; 向滤液 1 中通入氯气, 将溶液中的亚铁离子转化为铁离子, 加入氢氧化镍调节溶液 pH, 将溶液中的铁离子转化为氢氧化铁沉淀, 过滤得到氢氧化铁和滤液 2; 向滤液 2 中加入氟化镍, 将溶液中的钙离子、镁离子转化为氟化钙和氟化镁沉淀, 过滤得到含氟化钙、氟化镁的滤渣和滤液 3; 向滤液 3 中加入有机萃取剂萃取溶液中的镍离子, 分液得到含有镍离子的溶液; 含有镍离子的溶液经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥得到硫酸镍晶体。

(1) ①向溶液中加入通入硫化氢气体时, 溶液中铜离子与硫化氢反应转化为硫化铜沉淀, 铁离子被还原转化为亚铁离子, 反应的离子方程式为 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} \downarrow + 2\text{H}^+$ 。②由分析可知, 向溶液中加入通入硫化氢气体时, 溶液中铜离子与硫化氢反应转化为硫化铜沉淀, 铁离子被还原转化为亚铁离子, 则硫化除铜所得滤液 1 中含有钙离子、镁离子、镍离子、镍离子和亚铁离子。(2) 由分析可知, 氧化除杂时, 通入氯气的目的是将溶液中的亚铁离子转化为铁离子, 加入氢氧化镍的目的是将溶液中的铁离子转化为氢氧化铁沉淀。(3) 由分析可知, 滤渣 2 的主要成分是 CaF_2 、 MgF_2 。(4) ①由题意可知, 当溶液中的镍离子与 EDTA 溶液完全反应时, 加入最后半滴 EDTA 标准液, 溶液由橙黄色变为紫色, 则滴定终点的操作和现象为加入最后半滴标准液, 溶液由橙黄色变为紫色且半分钟内不变色。②由题意可知, 滴定消耗 23.50 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液, 则样品纯度为 $\frac{0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02350 \text{ L} \times 10 \times 263 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.000 \text{ g}} \times 100\% \approx 61.8\%$ 。

4. (1) 焙烧 (或煅烧)

(2) HCl 、 HNO_3 均易挥发, 且 HNO_3 易分解

(3) $3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 优点: 避免生成氮的氧化物, 不污染空气; 缺点: 温度过高 (或由于 Fe^{3+} 的存在), 导致过氧化氢大量分解, 原料利用率低

(4) Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} $10^{-5.9}$

(5) 微波加热到 109°C , 约 5 min, 固液比约为 2

(6) Cu_3Pt (或 PtCu_3) $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt{\frac{195+64 \times 3}{N_A \rho}} \times 10^{10}$

【解析】 (1) 长期使用的催化剂表面会覆盖积碳和有机物, 需要高温加热将有机物和 C 转化为 CO_2 除去。(2) 酸浸溶解金属 Pt 和金属氧化物, 但 HNO_3 和 HCl 均易挥发, 且 HNO_3 高温分解, 会浪费原料, 所以温度不宜过高。(3) Pt 溶于王水生成 NO 和氯铂酸, 该酸的阴离子具有正八面体结构, 其中铂为 +4 价, 即 Pt 被氧化为 H_2PtCl_6 , 反应为 $3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。 HNO_3 被还原产生 NO, 会造成污染, 而加入盐酸和 H_2O_2 溶液时不会产生污染,

但 H_2O_2 稳定性差、易分解。(4) 从表格数据可知, 开始沉淀的 pH: $\text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+} < \text{Mg}^{2+}$, 先沉淀 Fe^{3+} , 再沉淀 Al^{3+} , 最后沉淀 Mg^{2+} 。由 Fe^{3+} 完全沉淀时 $\text{pH} = 3.2$ 计算得到 $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = (10^{-10.8})^3 \times 10^{-3} = 10^{-37.4}$, Al^{3+} 开始沉淀时的 $\text{pH} = 3.5$ 即 $c(\text{OH}^-) = 10^{-10.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时溶液中的 $c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-37.4}}{(10^{-10.5})^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(5) 由图可知, 微波加热短时间内浸出率较高, 5 min、固液比为 2 时浸出率接近 100%。(6) Cu 位于晶胞面心, 有 3 个, 而 Pt 位于晶胞的顶角, 有 1 个, 该物质的化学式为 Cu_3Pt 或 PtCu_3 。设晶胞边长为 $a \text{ cm}$, 晶胞密度为 $\frac{64 \times 3 + 195}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 得 $a = \sqrt[3]{\frac{64 \times 3 + 195}{N_A \rho}}$, 两个最近 Cu 原子之间的

距离为面对角线长度的一半, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2} a \text{ cm} = \frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{64 \times 3 + 195}{N_A \rho}} \times 10^{10} \text{ pm}$ 。

限时集训 (十三)

1. B **【解析】** 由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱碱, 属于弱电解质, 其在水溶液中边反应边电离, 电离是一个吸热过程, 则稀氨水和稀 H_2SO_4 溶液完全反应生成 1 mol H_2O (l) 时, 放出热量少于 57.3 kJ, A 正确; 热化学方程式各物质前的化学计量数用于表示其物质的量, 而不是其分子数, 故热化学方程式各物质前的化学计量数既可以是整数也可以是分数, B 错误; 燃烧热与外界的压力和温度有关, 相同质量的物质在不同温度下具有的总能量不同, 故 101 kPa、 20°C 和 25°C 时, CH_4 的燃烧热不同, C 正确; 化学反应的微观本质为旧化学键的断裂和新化学键的形成过程, 可以用反应物的总键能减去生成物的总键能来估算反应热, 即键能数值为平均值, 用键能求出的反应热是估算值, D 正确。

2. D **【解析】** 由图 (b) 可得热化学方程式: ① $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由图 (a) 可得热化

学方程式: ② $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律, 由 ① - ② 得 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 A 错误; H_2 的燃烧热是 1 mol 氢气完全燃烧生成液态水放出的能量, $\Delta H < -243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 B 错误; 由图 (a) 可知, 断裂 2 mol O—H 吸收的总能量为 $(243 + 436 + 247) \text{ kJ}$, O—H 的键能为 $463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 C 错误; 由稳定单质化合生成 1 mol 纯物质的热效应称为生成热, 由图 (b) 可知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的生成热 $\Delta H_f = -109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 D 正确。

3. B **【解析】** 元素非金属性越强, 对应的气态氢化物越稳定, 生成焓越小, 则 a、b、c、d 分别代表 H_2O 、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 。 H_2O 分子间形成氢键, 其沸点最高, 其余氢化物的沸点随相对分子质量增加而增大, 故沸点: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$, A 错误; 由题中信息可得热化学方程式: I. $\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, II. $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律, 由 II - I 得 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{S}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 则 $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应的热化学方程式为 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{S}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Delta H = -265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 正确; H_2Se 的摩尔生成焓为 $\Delta H_f = +81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应 $\text{H}_2\text{Se}(\text{g}) = \text{Se}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = -81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误; $\text{Te}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{Te}(\text{g})$ 为吸热反应, 升温平衡正向移动, 平衡常数增大, D 错误。

4. A **【解析】** 由图可知, 总反应为 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$, 则涉及 C—O 断裂和 C—H、O—H 的生成, A 正确; 过渡态物质的总能量与反应物总能量的差值为活化能, 即图中峰值越大则活化能越大, 图中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, 据图可知反应的决速步骤为 II $\rightarrow$ III, B 错误; 催化剂改变反应速率, 但是不改变反应的焓变, C 错误; 生成物的能量低于反应物的能量, 反应为放热反应, 单个 CO 分子合成甲醇放出 1.0 eV 热量, 则反应的热化学方程式为 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H = -1.0 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 错误。

5. C **【解析】** 根据图乙可得: ① $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +206.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ② $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据盖斯定律, 由 ① $\times$ 2 - ② 得 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +247.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 正确; 过程 II 的第一步反

应是 $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CaO} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Fe} + \text{CaCO}_3$, 第二步反应是 $\text{Fe} + \text{CaCO}_3 + \text{惰性气体} \longrightarrow \text{惰性气体} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CaO} + \text{CO}$, 两步反应实现了含碳物质与含氢物质的分离, B 正确; 过程 II 中 Fe_3O_4 、 CaO 为催化剂, 能改变反应速率但不能改变反应的 ΔH , C 不正确; 根据流程中物质的参与和生成情况, 结合反应过程中有催化剂和中间产物, 总反应可表示为 $\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 \longrightarrow 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

6. A 【解析】 $\text{H}_2(\text{g})$ 燃烧的热化学方程式为 ① $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 燃烧的热化学方程式为 ② $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ③ $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H = +35.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ④ $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据盖斯定律, 由 ① $\times 3$ - ② + ③ + ④ 可得 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -51.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

7. A 【解析】据图可得热化学方程式: ① $\text{C}(\text{s}) \longrightarrow \text{C}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{H}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +864 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ③ $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据反应热与键能的关系, 反应 ③ 的 $\Delta H = \text{破坏化学键吸收的总能量} - \text{形成化学键放出的能量}$, 则有 $-75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 864 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 4E(\text{C}-\text{H})$, 解得 $E(\text{C}-\text{H}) = 414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8. D 【解析】根据盖斯定律, 由 ① - ② 可得 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$, 而该反应为放热反应, 则有 $\Delta H < 0$, 从而推知 $\Delta H_1 - \Delta H_2 < 0$, A 错误; 反应 ② 中 $\text{C}(\text{s})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在高温下反应生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$, 该反应为吸热反应, B 错误; 根据盖斯定律, 由 ⑤ $\times 2$ - ④ $\times 3$ 可得 $3\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 则有 $\Delta H = (-31.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 - (-134.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 3 = +340.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误; 根据盖斯定律, 由 ③ $\times 3$ + ⑤ 可得 $3\text{CO}(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 则有 $\Delta H = (-90.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 3 + (-31.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -301.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 正确。

9. (1) -802 (2) +115.4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (3) -320.52 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (4) -122.5 $3N_A$ 【解析】(1) 根据盖斯定律, 由 ① $\times 2$ + ② 可得反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 则有 $\Delta H = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 = 2 \times (-227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -802 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) ① $\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -126.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2$; ③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_3 = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ④ $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_4 = +44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由盖斯定律可知, 反应 ② = 反应 ① - 反应 ③ - 反应 ④, $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 - \Delta H_4 = +115.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(3) 根据盖斯定律, 由反应 I、II、III 经 III $\times \frac{3}{2}$ - I $\times \frac{9}{10}$ - II $\times \frac{1}{10}$ 得反应 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{FeS}(\text{s}) + \text{ZnS}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 则该反应的 $\Delta H = -1172.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{3}{2} + 1679.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{9}{10} - 738.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{1}{10} = -320.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(4) i. $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -49.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ii. $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -23.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 根据盖斯定律, 由 2 $\times$ i + ii 得 $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 = -122.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; CH_3OCH_3 中 C 和 O 均为 sp^3 杂化, 则 1 mol CH_3OCH_3 中 sp^3 杂化方式原子个数为 $3N_A$ 。

限时集训(十四)

1. B 【解析】根据题干信息可知, 放电时总反应为 $4\text{Na} + 3\text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ 。放电时负极上 Na 发生氧化反应失去电子生成 Na^+ , A 错误; 放电时正极为 CO_2 得到电子生成 C, B 正确; 放电时阳离子由负极移向正极, C 错误; 放电时装置为原电池, 能量转化关系为化学能转化为电能, D 错误。
2. A 【解析】正极为 AgCl 得电子, 电极反应方程式为 $\text{AgCl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$, A 错误; 镁作负极失去电子变成镁离子, 电极反应式为 $\text{Mg} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}^{2+}$, B 正确; 放电时阴离子移向负极, 则 Cl^- 由正极向负极迁移, C 正确; 因为是海水, 镁会直接与水反应 $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$, D 正确。
3. A 【解析】锂-空气电池中, 活泼金属锂作负极, 多孔碳作正

极, 负极反应式为 $\text{Li} - \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}^+$, 正极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{OH}^-$ 。负极反应式为 $\text{Li} - \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}^+$, 正极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{OH}^-$, 则电池总反应为 $4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{LiOH}$, A 正确; 因为金属锂可与水反应, 则不可将有机电解液改为水溶液, B 错误; 金属锂作负极, 失电子, 发生氧化反应, C 错误; 未指明为标准状况, 则不能用标准状况下的气体摩尔体积计算 22.4 L O_2 的物质的量, 故不能计算移向多孔碳电极的 Li^+ 的物质的量, D 错误。

4. C 【解析】某电极反应式为 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag}^+$, 该反应中碘单质得到电子发生还原反应, 为正极, 则银电极上银失去电子发生氧化反应, 为负极, 电极反应式为 $\text{Ag} - \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}^+$, 故多孔石墨为正极、银电极为负极; 原电池中阳离子向正极迁移, 其中 RbAg_4I_5 只能传导一种离子, 则传导的为 Ag^+ 。 RbAg_4I_5 传导的离子为 Ag^+ , A 错误; 没有说明标准状况, 不能计算氧气的物质的量, B 错误; 电池总反应为碘单质和银单质生成碘化银, $\text{I}_2 + 2\text{Ag} \longrightarrow 2\text{AgI}$, C 正确; 多孔电极石墨为正极、银电极为负极, 原电池中电子由负极流向正极, 故由 Ag 电极流向多孔石墨电极, D 错误。

5. A 【解析】通入氧气的一极为正极, 氧气得到电子发生还原反应, 则电极 a 为负极, 电极 b 为正极。高温下微生物会失去活性, 故该燃料电池不宜在高温下使用, A 正确; 电极 b 为正极, 发生还原反应, B 错误; HS^- 在硫酸化菌作用下失去电子生成硫酸根离子和氢离子, 发生反应: $\text{HS}^- - 8\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+$, C 错误; 氧气得到电子发生还原反应: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, 若该电池外电路有 0.4 mol 电子转移, 则根据电子守恒消耗 O_2 为 0.1 mol, 故在标准状况下电极 b 消耗氧气 2.24 L, D 错误。

6. C 【解析】由图可知电池左边 a 上燃料 HCOOH 转化为 HCO_3^- , 发生氧化反应, a 极是负极; 右边 b 是正极, 发生还原反应。铁的两种离子存在环境为酸性, 且流出物为 K_2SO_4 , 故物质 A 为 H_2SO_4 , A 正确; 阳离子 K^+ 由负极(a 极)流向正极(b 极), B 正确; a 极发生氧化反应, 电极反应为 $\text{HCOOH} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$, C 不正确; $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$, $4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}^{3+}$, Fe^{3+} 先消耗再生成, 可看作该反应的催化剂, D 正确。

7. D 【解析】由图可知, 该装置为原电池, 通入含有二氧化碳的空气的电极与原电池的正极, 在二氧化碳作用下氧气在正极得到电子发生还原反应生成 CO_3^{2-} , 电极反应式为 $2\text{CO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$, 通入氢气的电极为负极, 在 HCO_3^- 作用下氢气失去电子发生氧化反应生成二氧化碳和水, 电极反应式为 $\text{H}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{HCO}_3^- \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。由分析可知, EDCS 分离器中, 通入氢气的电极为负极, HCO_3^- 作用下氢气失去电子发生氧化反应生成二氧化碳和水, 说明 EDCS 像燃料电池一样由氢供电, 故 A 正确; 由分析可知, EDCS 分离器中, 在 HCO_3^- 作用下氢气失去电子发生氧化反应生成二氧化碳和水, 氢气的物质的量越大, 失去电子的数目越多, 则通过氢气进料速率可控制这种短路膜电池的电流大小, 故 B 正确; 由图可知, 短路膜可以起到传导阴离子和电子的作用, 故 C 正确; 由分析可知, $\text{H}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{HCO}_3^- \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 为阳极区反应, 故 D 错误。

8. C 【解析】由图可知, 放电时, X 电极为原电池的正极, 在 Na^+ 作用下 $\text{Na}_{1-x}\text{FePO}_4$ 在正极得到电子发生还原反应生成 NaFePO_4 , 电极反应式为 $\text{Na}_{1-x}\text{FePO}_4 + x\text{e}^- + x\text{Na}^+ \longrightarrow \text{NaFePO}_4$, Y 电极为负极, Na_xC 在负极失去电子发生氧化反应生成 Na^+ 和碳, 电极反应式为 $\text{Na}_x\text{C} - x\text{e}^- \longrightarrow x\text{Na}^+ + \text{C}$, 充电时, X 极与直流电源的正极相连作阳极, Y 电极作阴极。放电时, 该装置为化学能转化为电能的原电池, A 错误; Y 电极为负极, Na_xC 在负极失去电子发生氧化反应生成 Na^+ 和碳, B 错误; 充电时, X 极与直流电源的正极相连作阳极, 电极反应式为 $\text{NaFePO}_4 - x\text{e}^- \longrightarrow \text{Na}_{1-x}\text{FePO}_4 + x\text{Na}^+$, C 正确; 充电时, Y 电极作阴极, 电极反应式为 $x\text{Na}^+ + \text{C} + x\text{e}^- \longrightarrow \text{Na}_x\text{C}$, 则每转移 1 mol 电子, Y 极质量增加 23 g, D 错误。

9. D 【解析】根据电池反应为 $\text{AlLi} + \text{C}_x\text{PF}_6 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{Al} + x\text{C} + \text{Li}^+ + \text{PF}_6^-$, Li 化合价升高, 则 AlLi 作负极, C_xPF_6 中 P 化合价降低, C_xPF_6 作正极, A 错误; 放电时阴离子向负极移动, 则 PF_6^- 移向负极, B 错误; 充电时, 阴极反应式为 $\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{Al} \longrightarrow \text{AlLi}$, 电路中转移 1 mol 电子, 阴极生成 1 mol AlLi , 其质量增加 7 g, C 错误; 放电时, 正极反应为 $\text{C}_x\text{PF}_6 + \text{e}^- \longrightarrow x\text{C} + \text{PF}_6^-$, 则充电时, 阳极反应为 $x\text{C} + \text{PF}_6^- - \text{e}^- \longrightarrow \text{C}_x\text{PF}_6$, D 正确。

10. D 【解析】放电时, a 极为负极, 电极反应为 $\text{Pb} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}$, b 极为正极, 电极反应为 $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ce}^{3+}$, 则充电时, a 极为阴极, 电极反应为 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}$, b 极为阳极, 电极反应为 $2\text{Ce}^{3+} - 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ce}^{4+}$ 。根据分析可知 A、C 错误; SO_4^{2-} 与 Pb^{2+} 反应生成 PbSO_4 沉淀, 故不能用稀硫酸酸化电解质溶液, B 错误; 放电过程中, 阴离子向负极移动, 故电解质溶液中的 CH_3SO_3^- 向 a 电极移动, D 正确。

11. B 【解析】由图可知,放电时,Zn 作负极,电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$,右侧为正极,电极反应式为 $\text{Na}_{0.6-x}\text{MnO}_2 + x\text{e}^- + x\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$,充电时,Zn 作阴极,电极反应式为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$,右侧为阳极。充电时,Zn 作阴极,电极反应式为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$,生成氢氧根离子,阴极区溶液的 pH 增大,A 正确;放电时,Zn 作负极,电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$,每转移 0.2 mol 电子,同时有 0.2 mol 钠离子迁移到右侧,负极区电解质溶液增加质量为 $\frac{0.2 \text{ mol}}{2} \times 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.2 \text{ mol} \times 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.9 \text{ g}$,B 错误;充电时,阳离子向阴极移动,故 Na^+ 会通过阳离子交换膜移动到阴极,C 正确;放电时,Zn 作负极,右侧为正极,电极反应式为 $\text{Na}_{0.6-x}\text{MnO}_2 + x\text{e}^- + x\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$,D 正确。

限时集训(十五)

1. B 【解析】根据装置图, CO_2 生成 CH_4 、 C_2H_4 ,以 CO_2 转化为 C_2H_4 为例,每 2 mol CO_2 转化为 1 mol C_2H_4 ,质量增加 $44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 \text{ mol} + 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} - 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 72 \text{ g}$,所以对应电极区溶液的质量增大,同理,生成甲烷,溶液质量也会增大,A 正确;Pt 极区产生 8 mol H^+ ,移向 Cu 极区,因为生成 CH_4 和 C_2H_4 的比例不确定,且 H^+ 还有一部分转化生成了 H_2O ,所以无法根据迁移的 H^+ 量具体计算有多少甲烷和乙烯生成,B 错误;铜电极为阴极, CO_2 参与反应,溶液呈酸性,因此产生乙烯的电极反应式为 $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$,C 正确;生成 0.15 mol CH_4 和 0.30 mol C_2H_4 ,转移电子的物质的量为 $0.15 \text{ mol} \times 8 + 0.30 \text{ mol} \times 6 \times 2 = 4.8 \text{ mol}$,D 正确。
2. C 【解析】由图可知,电极 B 上 Cl^- 变为 Cl_2 ,反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$,发生氧化反应,为电解池的阳极,与电源正极相连;电极 A 为电解池的阴极,发生还原反应, Fe^{3+} 变为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 再经 O_2 氧化变回 Fe^{3+} 。电极 A 上电极反应为 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$,A 项错误;电极 B 为电解池的阳极,与电源正极相连,B 项错误;电流从电源正极流出经电极 B,再由电解质溶液流向电极 A,最后到电源负极,C 项正确;A 极区还发生的反应为 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}^{3+}$,该反应中每转移 2 mol 电子需要消耗 2 mol H^+ ,同时,电解池工作时,每转移 2 mol 电子,有 2 mol H^+ 从 B 极经质子交换膜流向 A 极,即 A 极室溶液中 H^+ 没有发生变化,而 B 极室溶液中 H^+ 减少了 2 mol,所以两极 H^+ 数目理论上相差为 $2N_A$,D 项错误。
3. D 【解析】利用该装置可实现将 CO_2 转化为 CO ,并获得 NaClO 溶液,C 元素化合价降低发生还原反应,X 是阴极;氯元素化合价升高发生氧化反应,Y 是阳极,则 a 为太阳能电池的正极,A 正确;该装置可实现太阳能转化为电能,电能转化为化学能,B 正确;Y 是阳极, Cl^- 失电子生成次氯酸,电极 Y 的反应为 $\text{Cl}^- - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+$,C 正确;X 是阴极,阴极反应为 $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$,1 mol CO_2 参与反应外电路通过 $2N_A$ 个电子,没有明确是否为标准状况,22.4 L CO_2 的物质的量不一定是 1 mol,D 错误。
4. A 【解析】电解池阳极发生氧化反应,阴极发生还原反应,根据模拟装置图可知石墨 1 极发生氧化反应,a 为正极,石墨 1 极为阳极,b 为负极,石墨 2 极为阴极。电子流向:b 极→石墨 2,石墨 1→a 极,电解质溶液无电子流动,A 错误;石墨 1 为阳极,发生氧化反应, Mn^{2+} 被氧化 Mn^{3+} ,B 正确;脱硫反应为 $\text{FeS}_2 + 15\text{Mn}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 15\text{Mn}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$,C 正确;由 C 项分析可知 1 mol FeS_2 被氧化为 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} ,电路中转移电子为 15 mol,当电路中转移 1.5 mol 电子时,则处理 FeS_2 的物质的量为 0.1 mol,处理 FeS_2 的质量为 $0.1 \text{ mol} \times 120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 12.0 \text{ g}$,D 正确。
5. C 【解析】根据装置示意图可知,碘单质在 N 极得电子生成碘离子,故 N 极为阴极,b 极为负极,则 a 极电势高于 b 极电势,A 错误;对硝基苯甲酸转化成对氨基苯甲酸需要氢离子,故离子交换膜为质子(阳离子)交换膜,B 错误;生成对氨基苯甲酸的反应为 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + 3\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,每生成 0.2 mol 对氨基苯甲酸需要 1.2 mol I^- 和 1.2 mol H^+ ,根据阴极电极反应式 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ 可知电路中要转移 1.2 mol 电子,阳极发生反应 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,阳极要产生 0.3 mol O_2 并迁移向 N 极 1.2 mol H^+ ,阳极室电解质液质量减少 10.8 g,C 正确,D 错误。

6. C 【解析】该装置为电解池,M 为阴极,电极反应式为 $[\text{R}] + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{R}-\text{H}] + \text{OH}^-$,N 为阳极,电极反应式为 $\text{HCHO} - \text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$,另一反应为 $[\text{R}] + \text{H} \rightleftharpoons [\text{R}-\text{H}]$ 。M 极生成 OH^- ,碱性增强,附近 pH 增大,A 正确;由图可知 OH^- 从 M 极透过 AEM 膜进入 N 极,则 AEM 为阴离子交换膜,B 正确;M 极和 N 极都生成

$[\text{R}-\text{H}]$,由 M 极反应 $[\text{R}] + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{R}-\text{H}] + \text{OH}^-$,和 N 极反应 $[\text{R}] + \text{H} \rightleftharpoons [\text{R}-\text{H}]$,可知转移 1 mol 电子,理论上生成 2 mol $[\text{R}-\text{H}]$,C 错误;N 为阳极,电极反应式为 $\text{HCHO} - \text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$,D 正确。

7. D 【解析】 SO_2 与 O_2 在水溶液中反应生成 H_2SO_4 是自发反应,则甲池为原电池,乙池为电解池,电极 a 为负极, SO_2 在负极发生氧化反应: $\text{SO}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$,电极 d 为阴极, H^+ 在阴极发生还原反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$,A 错误;与正极相连的电极 c 为电解池的阳极,在无水硝酸作用下, N_2O_4 在阳极发生氧化反应: $\text{N}_2\text{O}_4 - 2\text{e}^- + 2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+$,B 错误;电极 d 为阴极,电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$,阳极区的 H^+ 通过阳离子交换膜进入阴极区,电极 d 附近溶液 pH 不变,C 错误;电极 b 为正极,酸性条件下,氧气在正极得到电子发生还原反应生成水,电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,则电路中每转移 2 mol e^- ,甲池质子膜右侧溶液质量增加 $2 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 18 \text{ g}$,D 正确。

8. C 【解析】由图可知,通入氢气的覆盖催化剂电极 a 为原电池的负极,氢气在负极失去电子发生氧化反应生成氢离子,氢离子通过阳离子交换膜(X)进入产品室,通入氧气的覆盖催化剂电极 b 为正极,在水分子作用下氧气在正极得到电子发生还原反应生成 HO_2^- 和氢氧根离子, HO_2^- 通过选择性阴离子交换膜(Y)进入产品室与氢离子反应生成过氧化氢。催化剂可降低反应的活化能,有利于促进反应中电子的转移,A 正确;通入氧气的电极 b 为正极,在水分子作用下氧气在正极得到电子发生还原反应生成 HO_2^- 和氢氧根离子,电极反应式为 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$,B 正确; HO_2^- 通过选择性阴离子交换膜(Y)进入产品室与氢离子反应生成过氧化氢,C 错误;电解对硝基苯甲酸制备对氨基苯甲酸时,酸性条件下对硝基苯甲酸在阴极得到电子发生还原反应生成对氨基苯甲酸和水,电极反应式为 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$,D 正确。

9. C 【解析】由图可知,左侧为阴极,水放电发生还原反应生成氢气;右侧为阳极,水放电发生氧化反应生成氧气。电解池中阳离子向阴极移动、阴离子向阳极移动,故交换膜 A 为阳离子交换膜,B 为阴离子交换膜, R^{2-} 进入右侧得到浓 RH_2 溶液,A 错误;装置工作一段时间后,钠离子进入左侧得到浓氢氧化钠溶液, R^{2-} 进入右侧得到浓 RH_2 溶液, R^{2-} 即 $^-\text{OOC}-\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$ 电离和 $-\text{COO}^-$ 水解使溶液显碱性,原料室内 R^{2-} 浓度降低,相当于稀释,pH 减小,B 错误;阴极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,原料室中钠离子进入左侧得到浓氢氧化钠溶液,C 正确;没有指明是否为标准状况,不能计算氢氧燃料电池的正极消耗气体体积的多少,D 错误。

10. C 【解析】电解过程中左侧生成的 H^+ 透过阳离子交换膜进入产品室,原料室中的 H_2PO_4^- 透过阴离子交换膜进入产品室,所以 M 极为阳极,电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,与电源的正极相连,A 正确;原料室中 H_2PO_4^- 透过阴离子交换膜进入产品室,故离子交换膜 2 为阴离子交换膜,B 正确;阳极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,阴极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,每转移 4 mol 电子,阳极生成 1 mol O_2 ,阴极生成 2 mol H_2 ,共产生 3 mol 气体,在产品室发生反应: $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4$,质量会增加 $4 \text{ mol} \times 66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 264 \text{ g}$,现在 M、N 两极共产生气体 224 mL(标准状况),气体的总物质的量 $n(\text{气}) = 0.01 \text{ mol}$,则产品室质量增加 $\frac{0.01 \text{ mol}}{3} \times 4 \times 66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.88 \text{ g}$,C 错误;阳极上发生反应 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$,生成的氧气被离子交换膜 1 隔开,从而可防止次磷酸被氧化,D 正确。

限时集训(十六)

1. D 【解析】反应 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{g})$ 平衡时测得 A 的浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,保持温度不变,将容器的容积扩大到原来的两倍,若平衡不移动,A 的浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而再达平衡时,测得 A 的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则说明容积增大(压强减小)化学平衡逆向移动,正反应为气体分子数减小的反应。减小压强平衡向气体分子数增大的方向移动,平衡逆向移动,所以 $a+b > c$,A 错误;正反应为气体分子数减小的反应,该反应的 $\Delta S < 0$,B 错误;平衡逆向移动,B 的转化率降低,C 错误;平衡逆向移动,C 的体积分数减小,D 正确。
2. B 【解析】根据三段式:
- | | | | |
|---------------------------|--|-------|---|
| | $2\text{A}(\text{g}) + x\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{D}(\text{g})$ | | |
| n_0/mol | $2a$ | a | 0 |
| $\Delta n/\text{mol}$ | 2 | x | 4 |
| $n_{\text{平}}/\text{mol}$ | $2a-2$ | $a-x$ | 4 |

$\frac{2a-2}{2a-2+a-x+4} = 40\%$, $\frac{a-x}{2a-2+a-x+4} = 20\%$, $x = 1$, $a = 3$ 。
 $x = 1$, A 错误; 根据上述计算, $a = 3$, 起始时充入的 A(g) 为 2a, 为 6 mol, B 正确; 根据以上三段式计算, $K = \frac{c^4(D)}{c^2(A)c(B)} = \frac{2^4}{2^2 \times 1} = 4$, C 错误; 平衡时, B(g) 的物质的量为 2 mol, 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

3. A 【解析】使用催化剂 I 时反应中二氧化碳的转化率变化快, 更快地达到平衡, 使用催化剂 II 时反应的活化能低于催化剂 I, 故 A 正确; 达到平衡后升高温度, 二氧化碳的转化率降低, 说明正反应放热, $\Delta H < 0$, 故 B 错误; b、d 两状态下, d 点温度高, 化学反应速率更快, 故 C 错误; 根据三段式:

$2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 开始/(mol·L⁻¹) 2 4 0 0
 变化/(mol·L⁻¹) 1 3 0.5 2
 平衡/(mol·L⁻¹) 1 1 0.5 2

反应的平衡常数为 $K = \frac{0.5 \times 2^4}{1^2 \times 1^6} = 8$, d 状态下, 保持其他条件不变, 向容器中再加入 1 mol CO₂ 与 0.5 mol C₂H₄, $Q = \frac{1 \times 2^4}{2^2 \times 1^6} = 4 < K$, 反应正向进行, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, 故 D 错误。

4. C 【解析】在其他条件不变时, 增大反应物 Cl₂ 的浓度, 化学平衡正向移动, 可以使更多丙烯反应变为生成物, 最终达到平衡时丙烯的体积分数减小, 由于丙烯的含量: $w_2 < w_1$, $w_1 = 1$, 所以 $w_2 > 1$, A 正确。根据图甲可知, 在 w 不变时, 升高温度, 丙烯的平衡体积分数增大, 说明升高温度, 化学平衡逆向移动, 正反应的化学平衡常数减小, 则正反应为放热反应, $\Delta H < 0$ 。化学平衡常数只与温度有关。升高温度, 化学平衡逆向移动, 正反应平衡常数减小, 正反应平衡常数与逆反应平衡常数互为倒数, 则逆反应化学平衡常数随温度的升高而增大, 所以在图乙中 A 线表示逆反应的平衡常数, B 线表示正反应的平衡常数, B 正确。当温度为 T_1 , $w = 2$ 时, $K = 1$, 设在反应开始时 $n(\text{丙烯}) = 1 \text{ mol}$, 则 $n(\text{Cl}_2) = 2 \text{ mol}$, 假设反应过程中丙烯反应消耗量为 $x \text{ mol}$, 则平衡时: $n(\text{丙烯}) = (1-x) \text{ mol}$, $n(\text{Cl}_2) = (2-x) \text{ mol}$, $n(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}) = n(\text{HCl}) =$

$x \text{ mol}$, 假设容器的容积为 V , 则 $K = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V} \times \frac{2-x}{V}} = 1$, 解得 $x =$

$\frac{2}{3}$, 所以氯气的转化率为 $\frac{\frac{2}{3}}{2} \times 100\% \approx 33.3\%$, C 错误; 若在恒容绝热装置中进行上述反应, 容器温度升高, 反应前后气体的物质的量不变, 则压强增大, D 正确。

5. A 【解析】由图可知, 随温度升高, A 的平衡转化率降低, 该反应为放热反应, $\Delta H < 0$, A 错误; 由于 $\Delta H < 0$, 升高温度平衡逆向移动, 说明 $k_{\text{正}}$ 随温度变化比 $k_{\text{逆}}$ 随温度变化慢, 图像 bd 的斜率小于曲线 ac, 所以曲线 ac 代表 $k_{\text{逆}}$, 曲线 bd 代表 $k_{\text{正}}$, B 正确; T_0 时, A 的平衡转化率为 40%, A 转化的物质的量为 $4 \text{ mol} \times 40\% = 1.6 \text{ mol}$, 则

$2\text{A}(\text{g}) + 6\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + 4\text{D}(\text{g})$
 起始/mol 4 8 0 0
 转化/mol 1.6 4.8 0.8 3.2
 平衡/mol 2.4 3.2 0.8 3.2

该反应的平衡常数 $K_x = \frac{\left(\frac{3.2}{9.6}\right)^4 \times \left(\frac{0.8}{9.6}\right)}{\left(\frac{2.4}{9.6}\right)^2 \times \left(\frac{3.2}{9.6}\right)^6} = 12$, C 正确; $2\text{A}(\text{g}) + 6\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + 4\text{D}(\text{g})$ 的正反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 说明温度对逆反应速率的影响大于正反应速率, 所以升高温度时, $k_{\text{正}} - k_{\text{逆}}$ 减小, D 正确。

6. B 【解析】由 $2\text{C}(\text{s}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ 可知, NO₂ 的生成速率(逆反应速率)等于 N₂ 的生成速率(正反应速率)的 2 倍时, 才能使该反应的正、逆反应速率相等, 即达到反应的平衡状态, 图甲中的 A、B、C 三个点中只有 C 点达到平衡状态, A 项错误; 由图乙知, E 点时反应未达到平衡, E 点的正反应速率大于逆反应速率, F 点时反应达到平衡, F 点的正、逆反应速率相等, 且 E 点的压强小于 F 点的压强, 则 E 点的 $v_{\text{逆}}$ 小于 F 点的 $v_{\text{正}}$, B 项正确; 由题中信息可知, 图乙维持温度不变, 即 E、G 两点温度相同, 平衡常数 $K(\text{E 点}) = K(\text{G 点})$, 混合气体的压强与浓度有关, 压强越大, 体积就越小, 浓度就越大, 所以 G 点压强大, NO₂ 的浓度就大, 即 NO₂ 的浓度: $c(\text{E 点}) < c(\text{G 点})$, C 项错误; 在恒温恒容下, 向 G 点平衡体系中充入一定量的 NO₂, 等效于加压, 平衡逆向移动, NO₂ 的平衡转化率减小, D 项错误。

7. A 【解析】反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOBr}(\text{g})$ 可由反应 (1)+(2) 得到, 由于反应 (1) 为快反应, 反应 (2) 为慢反应, 则反应速率由 (2) 决定, 由 $K_c = \frac{c(\text{NOBr}_2)}{c(\text{NO}) \times c(\text{Br}_2)}$ 可得 $c(\text{NOBr}_2) = K_c \times c(\text{NO}) \times c(\text{Br}_2)$, 将其代入 $v = k_1 \cdot c(\text{NO}) \cdot c(\text{NOBr}_2)$, 得出 $v = k_1 K_c c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{Br}_2)$, 即可得出 $k = k_1 \cdot K_c$, A 正确; 反应平衡时正逆反应速率相等, 则 $2v_{\text{正}}(\text{Br}_2) = v_{\text{逆}}(\text{NOBr})$, B 错误; $\Delta H =$ 反应物键能总和 - 生成物键能总和 $= -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则总反应中生成物的总键能比反应物的总键能大 $a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 错误; 恒容时, 增大 Br₂(g) 的浓度, 能增加单位体积内活化分子的数目, 但单位体积内活化分子的百分数不变, D 错误。

8. D 【解析】由题干图像可知, 25 min 时, 生成了 2 mol Y, 根据反应方程①可知, 消耗 4 mol X, 则气体 X 反应完全, A 正确; 由题干图像可知, 0~10 min 内生成了 1.6 mol Y, 则消耗 3.2 mol X, 故气体 X 的平均反应速率为 $\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{V \Delta t} =$

$\frac{3.2 \text{ mol}}{V \times 10 \text{ min}} = \frac{0.32}{V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, B 正确; 由 A 项分析可知, 反应①不可逆反应, 故 25 min 时反应①进行完全, 恒温恒容下向该体系中仅通入 1 mol Y(g) 后, 反应②的平衡不发生移动(保持其他条件不变), C 正确; 由题干图像信息可知, 25 min 时生成了 2 mol Y, 同时反应①生成了 8 mol Z, 而 Z 的物质的量实际上最终为 1.6 mol, 说明反应②消耗了 6.4 mol,

生成了 3.2 mol M, 该温度下, 反应②的平衡常数 $K = \frac{c(\text{M})}{c^2(\text{Z})} = \frac{3.2}{\left(\frac{1.6}{V}\right)^2} = 1.25V$, D 错误。

9. B 【解析】W 只是 II 的反应物, $\frac{n(\text{M})}{n(\text{W})}$ 增大, W 的平衡转化率增大, L₁ 表示起始充入的 $\frac{n(\text{M})}{n(\text{W})}$ 与 W 的平衡转化率的关系, A 项错误; 根据 2 个反应方程式可知, 当 $x = 1$ 时, 即 M 和 W 等物质的量, M 的平衡转化率大于 W, 当 $x > 1$ 时, M 的平衡转化率才可能等于 W, B 项正确; 对于 b 点, W 的转化率小于平衡转化率, 反应 II 平衡正向移动, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, M 的转化率大于平衡转化率, 反应 I 平衡逆向移动, $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$, C 项错误; 缩小容器容积, 反应 II 正向进行, M 减小, Q 增多, 反应 I 逆向进行, 达到新平衡后, P 的体积分数变大, D 项错误。

10. D 【解析】NO 是反应物, 其浓度一直减小, NO₂ 是中间产物, 其浓度先增大, 后减小, N₂O₄ 是生成物, 其浓度一直增大。根据分析可知, 曲线 a 代表 NO, A 项错误; 根据图像可知, t_1 时 NO、NO₂、N₂O₄ 的浓度相等, B 项错误; t_2 时, NO₂ 浓度在减小, 说明 NO₂ 的生成速率小于消耗速率, C 项错误; 根据氮元素守恒, t_3 时, NO 完全消耗, 则 $c(\text{NO}_2) + 2c(\text{N}_2\text{O}_4) = c_0$, D 项正确。

11. A 【解析】反应①和反应②的 $\Delta H_1 > 0$, $\Delta H_2 > 0$, 又知对二氯苯比邻二氯苯稳定, 则反应②吸收的热量更少, 即 $\Delta H_2 < \Delta H_1$, A 错误; 反应① $v_{1\text{正}} = k_{1\text{正}} \cdot c(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}[\text{邻二氯苯}]) \cdot c(\text{Cl}_2)$ 和反应② $v_{2\text{正}} = k_{2\text{正}} \cdot c(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}[\text{对二氯苯}]) \cdot c(\text{Cl}_2)$, 则 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}[\text{邻二氯苯}]) = \frac{v_{1\text{正}}}{k_{1\text{正}} \cdot c(\text{Cl}_2)}$, $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}[\text{对二氯苯}]) = \frac{v_{2\text{正}}}{k_{2\text{正}} \cdot c(\text{Cl}_2)}$, 温度恒定时, $k_{1\text{正}}$ 、 $k_{2\text{正}}$ 保持不变, 则两种有机产物的浓度之比保持不变, B 正确; 改变催化剂可改变选择性, 可提高产物中对二氯苯的比例, C 正确; 反应①和反应②中 C₆H₅Cl 转化为对二氯苯和邻二氯苯均为 1:1 进行, 则 $v_{\text{正}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = v_{\text{正}}(\text{对二氯苯}) + v_{\text{正}}(\text{邻二氯苯})$ 成立, D 正确。

12. C 【解析】反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡常数可表示为 $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)}$, 故 A 正确; 反应 III 是放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 则 CH₃OCH₃ 体积分数随着温度升高而降低, 所以曲线 b 表示 CH₃OCH₃ 的平衡体积分数随温度的变化, 则曲线 a 表示 CO₂ 的平衡体积分数随温度的变化, 故 B 正确; 510 K 时, 反应至 CH₃OCH₃ 的体积分数达到 X 点的值, X 点位于曲线 b 的上方, 说明 CH₃OCH₃ 的体积分数大于平衡时 CH₃OCH₃ 的体积分数, 则此时反应未达到平衡状态, 反应 III 逆向进行, 延长反应时间能降低 CH₃OCH₃ 的体积分数, 故 C 错误; 反应 I 为气体体积减小的反应, 反应 II、III 均为气体体积不变的反应, 增大压强, 反应 I 平衡正向移动, CH₃OH 浓度增大, H₂O 的浓度也增大, 反应 II 平衡逆方向移动, 虽然 H₂O 的浓度也增大, 但 CH₃OH 的化学计量数为 2, 所以反应 III 平衡正向移动, CH₃OCH₃ 的选择性增大, 故 D 正确。

限时集训(十七)

1. B 【解析】根据 $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl} \cdot(\text{g})$ $\Delta H_1 = +242.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可知, Cl_2 的键能为 $242.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 正确; 反应速率较快的一步应该是活化能较低的一步, 由图可知, 反应速率较快的一步的热化学方程式为 $\text{CH}_3 \cdot(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{Cl} \cdot(\text{g})$, B 错误; 由图可知, 链增长中碳上的氢原子可能失去, 故链增长过程中可能产生 $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\cdot\text{CHCl}_2$ 、 $\cdot\text{CCl}_3$, C 正确; 链终止反应的过程中, 两个 $\text{CH}_3 \cdot$ 结合在一起可以形成乙烷, D 正确。
2. B 【解析】中间体 1 的相对能量为 -56.21 , 中间体 2 的相对能量为 -154.82 , 中间体 1 $\rightarrow$ 中间体 2 的过程是放热过程, 故 A 正确; 催化剂不能改变反应的反应热, 故 B 错误; Ni 和 C_2H_6 的相对总能量为 0, NiCH_2 和 CH_4 的相对总能量为 -6.57 , 正反应放热, Ni 和 C_2H_6 总键能小于 NiCH_2 和 CH_4 的总键能, 故 C 正确; 慢反应决定总反应速率, 中间体 2 $\rightarrow$ 中间体 3 的过程正反应活化能最大, 反应速率最慢, 所以中间体 2 $\rightarrow$ 中间体 3 的过程是决定整个历程反应速率的关键步骤, 故 D 正确。
3. D 【解析】由图可知, 在 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ 历程中能垒最大的是 $^*\text{CO}_2 \rightarrow ^*\text{HCOO}$ 的能垒, 为 0.77 eV , 故 A 错误; CO_2 加氢生成了副产物 CO 、 CH_3OH 、 CH_4 的选择性小于 100% , B 项错误; 由图可知, $^*\text{CO} \rightarrow \text{CO}(\text{g})$ 和 $^*\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ 是脱附过程, 均需要吸收能量, C 项错误; 反应历程中 $^*\text{HCOO} \rightarrow ^*\text{CO}(\text{g})$ 过程中有极性键的断裂, $^*\text{H}_3\text{CO} \rightarrow ^*\text{H}_3\text{COH}$ 过程中有极性键的形成, 故 D 正确。
4. D 【解析】反应中没有非极性键的断裂, A 项错误; CN 分子中, $-\text{CN}$ 中的 C 原子采取 sp 杂化, $-\text{CH}_2-$

和 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 中的 C 原子采取 sp^3 杂化, $-\text{C}=\text{O}$ 中的 C 原子采取 sp^2 杂化, 则 C 原子的杂化方式有 sp 、 sp^2 、 sp^3 , B 项错误; 催化剂可以降低反应的活化能, 但不可以改变反应的焓变, C 项错误; 由图中信息可知, 氧化石墨烯可吸附反应物形成更稳定的反应中间体, 利于反应进行, D 项正确。

5. D 【解析】根据转化关系可知: 在转化过程中 H 始终呈 $+1$ 价, A 错误; 反应②为 $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + 3\text{LiOH}$, 该反应过程中元素化合价不变, 属于非氧化还原反应, B 错误; Li 是催化剂, Li_3N 和 LiOH 均是中间产物, C 错误; 整个过程的总反应为氮气和水生成了氨气和氧气, 可表示为 $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{催化剂}} 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$, D 正确。

6. C 【解析】 Br_2 中存在非极性键, 整个反应过程中存在非极性键的断裂和形成, A 错误; 第二步反应主要是溴在碱性溶液发生歧化反应生成 Br^- 、 BrO^- , 从而促使 CO_3^{2-} 向水解方向移动, 生成 CO_2 气体, B 错误; BrO^- 在第三步可以继续发生歧化反应, 而 ClO^- 可以在碱性溶液中稳定存在, 稳定性: $\text{ClO}^- > \text{BrO}^-$, C 正确; 结合得失电子守恒, 当 1 mol Br_2 完全参与上述反应后, 产生的 Br^- 与 BrO_3^- 的个数之比为 $5:1$, D 错误。

7. B 【解析】根据图示, 当有 1 mol 苯甲硫醚被氧化为最终产物时, 消耗 $2 \text{ mol H}_2\text{O}_2$, H_2O_2 中 O 元素化合价由 -1 价降低

为 -2 价, 共转移 4 mol e^- , A 正确; POMs 与 H_2O_2 反应生

成 POMs 和 H_2O , 元素化合价不变, 没有电子转移, B 错误; 过氧化氢加温易分解, 所以催化氧化过程中温度不宜过高, C 正确; 催化剂中的 $-\text{W}=\text{O}$ 部位与 H_2O_2 作用生成活性过氧化物 POMs , D 正确。

8. C 【解析】根据示意图中第一步反应可判断机理①和机理②的不同点在于 CO_2 的吸附、活化位置的不同, A 正确; 根据机理①可判断吸附在活性金属 Rh 表面的中间体 CO , 是由吸附在其表面的 CO_2 直接解离产生的, B 正确; 同种催化剂, 化学反应的途径不同, 反应物的平衡转化率和反应的热效应是相同的, C 错误; 二氧化碳中含有极性键, 水中含有极性键, 氢气中含有非极性键, 所以反应中既有极性键的断裂和形成, 又有非极性键的断裂, D 正确。

提能训练(二)

提能点 1

1. (1)① $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{Cu}) \rightleftharpoons 2\text{HCOO}-\text{Cu}$ ② BC (2) 温度升高, 反应速率加快, 单位时间内甲醇消耗量增多 催化剂对

副反应的选择性低

【解析】(1)①过程 1 为 CO_2 在催化剂 Cu/ZnO 被吸附转化为 $\text{CO}_2(\text{Cu})$, 过程 2 为 H_2 与 $\text{CO}_2(\text{Cu})$ 反应转化成 $\text{HCOO}-\text{Cu}$, 反应的化学方程式为 $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{Cu}) \rightleftharpoons 2\text{HCOO}-\text{Cu}$; ②过程 3 的反应为 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{HCOO}-\text{Cu} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}-\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$; 由题意知, 过程 3 的活化能小, 而改变温度不能改变控速步, A 项错误; CO_2 的存在削弱了同一吸附位上 H_2 的吸附, 导致反应速率慢, B 项正确; 该过程中有 H_2O 生成, 该过程的活化能小但实际反应速率慢可能是生成的 H_2O 对反应有阻碍作用, C 项正确; 平衡常数的大小与反应速率快慢无关, D 项错误。

(2) 图示为单位时间内, CH_3OH 转化率与 CO 生成率随温度的变化, 温度升高, 反应速率加快, 单位时间内甲醇消耗量增多, 从而使升温过程中 CH_3OH 实际反应转化率不断接近平衡状态转化率; 温度升高, CO 实际反应生成率并没有不断接近平衡状态的生成率, 其原因可能是催化剂对副反应的选择性低。

2. (1)① > ② 升高温度, 催化剂更有利于反应 II, 使反应 II 速率增大程度大于反应 I

(2) 31 使用更高效的催化剂 越多

【解析】(1)①由图可知, 相同温度时, 二氧化碳的转化率和甲醇的选择性均为 cat. 1 高于 cat. 2, 则催化效果 cat. 1 强于 cat. 2。

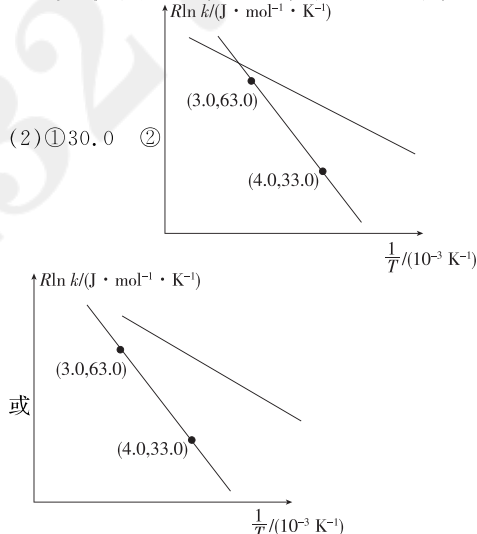
(2) 根据图像并结合公式可得: $9.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -3.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \times E_a + C$, $3.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -3.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \times E_a + C$, 联立方程, 解得 $E_a = 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

当改变外界条件时, 实验数据如图中的曲线 b 所示, 此时满足: $9.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -3.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \times E_a + C$, $1.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -3.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \times E_a + C$, 联立方程, 解得 $E_a = 20.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化能减小, 则实验可能改变的外界条件是更换了更高效的催化剂。

③此经验公式说明对于某个基元反应, 当升高相同温度时, 其活化能越大, 反应速率增大得越多。

3. (1)①随温度升高, 催化剂活性增强, 反应速率加快

② Ni_5Ga_3 作催化剂, 210°C (或 210°C 左右)



【解析】(1) 适宜温度下, 随温度升高, 催化剂活性增强, 反应速率加快, 甲醇时空收率曲线上升; 由图像可知, 选择 Ni_5Ga_3 作催化剂, 210°C 左右时甲醇的时空收率最大。

(2) 由数学关系可知活化能 E_a 即一次函数 $R \ln k = -\frac{E_a}{T} + C$ 的斜率的相反数, 为 $\frac{63-33}{(4-3) \times 10^{-3}} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 30.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

使用高效催化剂后, 活化能降低, 即 $R \ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 关系图像中直线更平缓, 由此可画出图像。

4. (1) 反应 I 和反应 II 都是吸热反应, 温度升高, 平衡都向正向移动; 温度较低时反应 I 正向进行的程度大, 温度较高时反应 II 正向进行的程度增大

(2) $\text{CH}_3\text{CONH}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{TiO}_2} \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 第二步反应非常快

(3) 反应 II 为气体分子数增大的反应, 恒压密闭容器中充入一定量 N_2 , 降低各气体分压 (相当于扩大容器容积), 会使反应 II 的平衡正向移动

【解析】(1) 反应 I、II 均为吸热反应, 丙烯酸乙酯对应曲线最高点前反应 I 进行程度大, 最高点后反应 II 进行程度大, 所以随着温度升高, 丙烯酸乙酯的平衡体积分数先增大后减小。

(2) 第二步反应为总反应 - 第一步反应, 则第二步反应的化学

方程式为 $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \xrightarrow{\text{TiO}_2} \text{CH}_3\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$; 第二步反应的活化能小于第一步, 第二步反应的速率远大于第一步的速率, 故实验过程中未检测出 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{g})$ 。

提能点 2

1. (1) $(x-4y-z)$ (2) ① $(a+b-c-\Delta H_{\text{III}})$ ② $\frac{k_{2\text{正}}}{k_{2\text{逆}}}$
 $k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$

【解析】 (1) 已知: 反应 I. $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
 $\Delta H_{\text{I}} = x \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 反应 II. $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$
 $\Delta H_{\text{II}} = y \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 反应 III. $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta H_{\text{III}} = z \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 反应 IV. $2\text{NO}_2(\text{g}) + 4\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ $\Delta H_{\text{IV}} = -256.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 由盖斯定律可知, $\text{I} - 4 \times \text{II} + \text{IV}$ 可以得到反应 III, 则 $\Delta H_{\text{III}} = \Delta H_{\text{I}} - 4\Delta H_{\text{II}} - \Delta H_{\text{IV}} = (x - 4y - z) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
 (2) ① 设第一步反应的逆反应的活化能为 $E \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由图可知, 第一步 $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H_1 = (a - E) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 第二步 $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta H_2 = -(c - b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 总反应 = 第一步反应 + 第二步反应, $\Delta H_{\text{III}} = [(a - E) - (c - b)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E = a + b - c - \Delta H_{\text{III}}$;

② 第二步的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2)}$, 根据化学平衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 即 $v_{\text{正}} = k_{2\text{正}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2) = v_{\text{逆}} = k_{2\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$, 则 $K = \frac{k_{2\text{正}}}{k_{2\text{逆}}}$; 由 $a < b < c$ 可知, 第二步反应活化能大, 反应速率慢, 属于慢反应, 整个反应的反应速率由第二步反应决定, 则 $v_{\text{正}} = k_{2\text{正}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2)$, 结合总反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, N_2O_2 为中间产物, 应该消去。结合第一步为快速平衡, 得出 $k_{1\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) = k_{1\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$, 即 $c(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_{1\text{正}} \cdot c^2(\text{NO})}{k_{1\text{逆}}}$, 将其代入 $v_{\text{正}} = k_{2\text{正}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2)$, 可得出总反应的正反应速率 $v_{\text{正}} = \frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ 。

2. 80% 75% $\frac{1800}{p_0^2}$

【解析】 在 V L 恒容密闭容器中充入 1 mol NO、2 mol H₂、1 mol O₂, 此时起始压强为 p_0 , 反应达到平衡时, 测得容器内 N₂O、H₂O 的物质的量分别为 0.1 mol、1.5 mol。则反应 II 消耗 0.2 mol NO、0.3 mol H₂、0.1 mol O₂, 同时生成 0.3 mol H₂O; 反应 I 生成 1.2 mol H₂O, 根据反应 I 方程式, 可知反应 I 消耗 0.6 mol NO、1.2 mol H₂、0.3 mol O₂, 同时生成 0.3 mol N₂, 则 NO 的平衡转化率 = $\frac{0.2 \text{ mol} + 0.6 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 80\%$; N₂ 的选择性 = $\frac{0.6 \text{ mol}}{0.6 \text{ mol} + 0.2 \text{ mol}} \times 100\% = 75\%$; 反应后容器中含有 0.2 mol NO、0.5 mol H₂、0.6 mol O₂、0.1 mol N₂O、1.5 mol H₂O、0.3 mol N₂, 则反应后的总压强为 $\frac{3.2}{4} p_0 = 0.8 p_0$, 反应 II 的平衡常数 $K_p = \frac{(\frac{0.1}{3.2} \times 0.8 p_0) \times (\frac{1.5}{3.2} \times 0.8 p_0)^3}{(\frac{0.2}{3.2} \times 0.8 p_0)^2 \times (\frac{0.5}{3.2} \times 0.8 p_0)^3 \times (\frac{0.6}{3.2} \times 0.8 p_0)} = \frac{1800}{p_0^2}$ 。

3. (1) $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = -173.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\frac{K_3}{K_1^2}$ (2) 0.025 3.9

【解析】 (1) 根据反应 I 和 III 进行分析, $\text{III} - 2 \times \text{I}$ 可得 $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = \Delta H_3 - 2\Delta H_1 = -256.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times (-41.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -173.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 该反应的化学平衡常数 $K = \frac{K_3}{K_1^2}$ 。

(2) 根据题意可知, 平衡时 $c(\text{CO}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (1 - 80\%) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且生成 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 时消耗 $c(\text{CO}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2) = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 再结合其余两个转化分析:

$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
 转化浓度: x
 $2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 转化浓度: y $2y$

则 $x + y = (1 - 0.2 - 0.2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $2y - x = (2 - 0.4 - 0.7) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 解得 $x = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $y = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。平衡时, 体系中 $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{y}{2} =$

$0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{y}{2} - x = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 0 ~ 10 min 内, $v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10 \text{ min}} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 反应 III 的平衡常

数 $K = \frac{c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})c(\text{H}_2\text{O})}{c^2(\text{CO})c^4(\text{H}_2)} = \frac{0.25 \times 0.15}{0.2^2 \times 0.7^4} \approx 3.9$ 。

4. (1) 50% 4.76 (2) 24.9
【解析】 (1) 假设在该条件下, H₂S 和 Ar 起始投料的物质的量分别为 1 mol 和 4 mol, 根据三段式可知:

	$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$		
始/mol	1	0	0
变/mol	x	$0.5x$	x
平/mol	$1-x$	$0.5x$	x

平衡时 H₂S 和 H₂ 的分压相等, 则二者的物质的量相等, 即 $1 \text{ mol} - x \text{ mol} = x \text{ mol}$, 解得 $x = 0.5$, 所以 H₂S 的平衡转化率为 $\frac{0.5}{1} \times 100\% = 50\%$, 气体总物质的量为 $0.5 \text{ mol} + 0.25 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} + 4 \text{ mol} = 5.25 \text{ mol}$, 平衡常数 $K_p =$

$\frac{p(\text{S}_2) \times p^2(\text{H}_2)}{p^2(\text{H}_2\text{S})} = \frac{0.25 \times 100 \text{ kPa} \times (\frac{0.5}{5.25} \times 100 \text{ kPa})^2}{(\frac{0.5}{5.25} \times 100 \text{ kPa})^2} \approx 4.76 \text{ kPa}$ 。

(2) H₂S 分解反应是气体分子数增大的反应, $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar})$ 越小, H₂S 分压越小, 相当于减压, H₂S 平衡转化率越高, 所以 $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar}) = 1 : 9$ 对应的曲线是 d; 根据图像可知 $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar}) = 1 : 9$ 反应进行到 0.1 s 时 H₂S 转化率为 24%, 假设在该条件下 H₂S 和 Ar 起始投料的物质的量分别为 1 mol 和 9 mol, 则根据三段式可知

	$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$		
始/mol	1	0	0
变/mol	0.24	0.12	0.24
0.1 s/mol	0.76	0.12	0.24

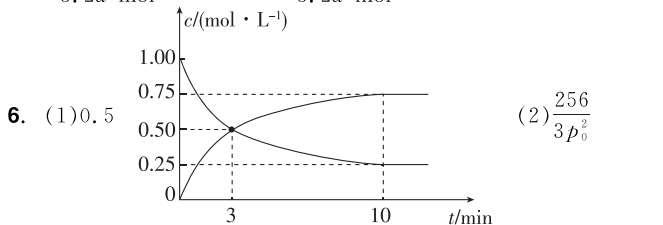
0.1 s 时 H₂S 的压强为 $\frac{0.76}{0.76 + 0.12 + 0.24 + 9} \times 100 \text{ kPa} \approx 7.51 \text{ kPa}$, H₂S 的起始压强为 10 kPa, 所以 H₂S 分压的平均变化率为 $\frac{10 \text{ kPa} - 7.51 \text{ kPa}}{0.1 \text{ s}} = 24.9 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

5. 60% $\frac{25}{2p_0^2}$

【解析】 由反应 I $[\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ 和反应 II $[\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ 可知, 转化 CO₂ 的物质的量等于生成 H₂O(g) 的物质的量, 生成 H₂O(g) 的物质的量为 $0.6a \text{ mol}$, 则转化 CO₂ 的物质的量为 $0.6a \text{ mol}$, CO₂ 的转化率为 $\frac{0.6a \text{ mol}}{a \text{ mol}} \times 100\% = 60\%$; 平衡时 CO₂ 物质的量为 $0.4a \text{ mol}$, CO 和 CH₃OH(g) 总物质的量为 $0.6a \text{ mol}$, 平衡时容器内的压强为起始的 0.8 倍, 在恒温恒容容器中气体压强之比等于物质的量之比, 则平衡时总物质的量为 $0.8 \times (a \text{ mol} + 3a \text{ mol}) = 3.2a \text{ mol}$, 平衡时 H₂ 物质的量为 $3.2a \text{ mol} - 0.4a \text{ mol} - 0.6a \text{ mol} - 0.6a \text{ mol} = 1.6a \text{ mol}$, 转化 H₂ 的物质的量为 $3a \text{ mol} - 1.6a \text{ mol} = 1.4a \text{ mol}$, 根据 H 守恒, 平衡时 CH₃OH(g) 物质的量为 $\frac{1.4a \text{ mol} \times 2 - 0.6a \text{ mol} \times 2}{4} =$

$0.4a \text{ mol}$, 平衡时 CO 的物质的量为 $0.6a \text{ mol} - 0.4a \text{ mol} = 0.2a \text{ mol}$, 反应 III 的平衡常数 $K_p =$

$\frac{\frac{0.4a \text{ mol}}{3.2a \text{ mol}} \times 0.8 p_0}{(\frac{0.2a \text{ mol}}{3.2a \text{ mol}} \times 0.8 p_0) \times (\frac{1.6a \text{ mol}}{3.2a \text{ mol}} \times 0.8 p_0)^2} = \frac{25}{2p_0^2}$ 。



6. (1) 0.5 (2) $\frac{256}{3p_0^2}$

【解析】 (1) 从反应开始到 3 min, CO₂(g) 的浓度降低 0.5 mol · L⁻¹, 则 H₂ 的浓度降低 1.5 mol · L⁻¹, 平均反应速

率 $v(\text{H}_2) = \frac{1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{3 \text{ min}} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。由反应③的方程式可知,在相同时间内, CO_2 减少浓度和 CH_3OH 增加浓度相等,3 min 时 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的浓度降低 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 甲醇的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 10 min 时, $\text{CO}_2(\text{g})$ 浓度降低 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 甲醇的浓度为 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的浓度随时间变化的图像见答案。

CO₂(g)+3H₂(g) $\rightleftharpoons$ CH₃OH(g)+H₂O(g)

②	初始/(mol·L ⁻¹)	1	3	0	0
	转化/(mol·L ⁻¹)	0.75	2.25	0.75	0.75
	平衡/(mol·L ⁻¹)	0.25	0.75	0.75	0.75

反应达到平衡状态时,总压强为 $\frac{2.5}{4} p_0$, 该反应的平衡常数

$$K_p = \frac{\left(\frac{0.75}{2.5} \times \frac{2.5}{4} p_0\right) \times \left(\frac{0.75}{2.5} \times \frac{2.5}{4} p_0\right)}{\left(\frac{0.25}{2.5} \times \frac{2.5}{4} p_0\right) \times \left(\frac{0.75}{2.5} \times \frac{2.5}{4} p_0\right)^3} = \frac{256}{3 p_0^2}$$

综合提能 (二)

1. (1) $3\Delta H_1 + \Delta H_3 - \Delta H_2$ 高温 (2) C (3) ① 20 ② $\frac{22}{p}$

【解析】(1) 根据盖斯定律, $3 \times \text{①} + \text{③} - \text{②}$ 得 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta H_4 = 3\Delta H_1 + \Delta H_3 - \Delta H_2$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 反应自发进行, 该反应中 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 因此高温下反应自发进行。

(2) 各物质均为气体, 恒容条件下, 密度为恒定值, 不能判断, A 项错误; 由于方程式中 N_2 与 CO_2 的化学计量数之比为 1:4 关系, 故生成浓度满足 $c(\text{CO}_2):c(\text{N}_2)=4:1$, 与是否平衡无关, 不能判断, B 项错误; 由于反应前后气体分子数不相等, 当压强为一定值时, 可判断达到平衡, C 项正确; NO_2 消耗速率属于正反应速率, CO_2 消耗速率是逆反应速率, 当正逆反应

速率之比等于化学计量数之比, 即 $\frac{v_{\text{消耗}}(\text{NO}_2)}{v_{\text{消耗}}(\text{CO}_2)} = \frac{1}{2}$,

$v_{\text{消耗}}(\text{NO}_2) = v_{\text{消耗}}(\text{CO}_2)$ 时反应未达平衡, D 项错误。

(3) ① $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$

起始/mol	1	1.6	0	0
变化/mol	0.8	0.8	0.4	0.8
平衡/mol	0.2	0.8	0.4	0.8

当反应达到平衡时, 正逆反应速率相等, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 则 $k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{CO}) \cdot c^2(\text{NO}) = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2) \cdot c^2(\text{CO}_2)$, $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} =$

$$\frac{c(\text{N}_2) \cdot c^2(\text{CO}_2)}{c^2(\text{CO}) \cdot c^2(\text{NO})} = \frac{0.4 \times \left(\frac{0.8}{2}\right)^2}{\left(\frac{0.8}{2}\right)^2 \times \left(\frac{0.2}{2}\right)^2} = 20. \text{② 分压} = \text{总压} \times$$

物质的量分数, 平衡时气体总物质的量为 $(0.8 + 0.4 + 0.8 +$

$$0.2) \text{ mol} = 2.2 \text{ mol}, K_p = \frac{p^2(\text{CO}_2) p(\text{N}_2)}{p^2(\text{CO}) p^2(\text{NO})} =$$

$$\frac{\left(\frac{0.8}{2.2} p \text{ kPa}\right)^2 \times \frac{0.4}{2.2} p \text{ kPa}}{\left(\frac{0.8}{2.2} p \text{ kPa}\right)^2 \times \left(\frac{0.2}{2.2} p \text{ kPa}\right)^2} = \frac{22}{p} \text{ kPa}^{-1}.$$

2. (1) ABCD (2) ① $\frac{a}{3a-2a-4b} \times 100\%$

$$\frac{16(3a-2a-3b)a}{(1+2a+4b-3a)(3-3a)^3 p^2}$$

② 250 °C 以上, 温度升高, 反应 I 的平衡正向移动, 反应 II 的平衡逆向移动, 但温度对反应 I 的平衡影响更大 增大压强; 不改变投料比, 增大反应物浓度 (3) T_3 T_3

【解析】(1) 活化能越大, 反应越慢, 最慢反应步骤为决速步, 甲酸盐路径中 $\text{HCOO}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COO}^+$ 是决速步, A 正确; 不考虑 H_3COH^+ , 根据图示, 两种路径中产生的含碳中间体种类均有 5 种, B 正确; 该反应反应物总能量高于生成物总能量, 为放热反应, 活化能 $E_{\text{正}} < E_{\text{逆}}$, C 正确; 催化剂相同, 使用不同的载体也可改变反应历程, D 正确。

(2) ① 当生成甲醇 $a \text{ mol}$ 时, 主反应消耗 $a \text{ mol CO}_2$ 和 $3a \text{ mol H}_2$, 当生成 $b \text{ mol}$ 二甲醚时, 副反应 II 消耗 $2b \text{ mol CO}_2$ 和 $6b \text{ mol H}_2$, 此时氢气转化率为 α , 共消耗 $3a \text{ mol H}_2$, 则副反应 I 消耗 $(3a - 3a - 6b) \text{ mol H}_2$, 消耗 $(3a - 3a - 6b) \text{ mol CO}_2$, 此时共消耗 $n(\text{CO}_2)_{\text{消耗}} = n[\text{CO}_2(\text{I})] + n[\text{CO}_2(\text{II})] + n[\text{CO}_2(\text{主反应})] = (3a - 3a - 6b) \text{ mol} + 2b \text{ mol} + a \text{ mol} =$

$$(3a - 2a - 4b) \text{ mol}, \text{甲醇的选择性} = \frac{a}{3a - 2a - 4b} \times 100\%, \text{平衡时 } n(\text{CO}_2) = 1 - n(\text{CO}_2)_{\text{消耗}} = (1 + 2a + 4b - 3a) \text{ mol}, n(\text{H}_2) =$$

$$(3 - 3a) \text{ mol}, n(\text{CO}) = n[\text{CO}_2(\text{I})] = (3a - 3a - 6b) \text{ mol}, n(\text{H}_2\text{O}) = n[\text{H}_2\text{O}(\text{I})] + n[\text{H}_2\text{O}(\text{II})] + n[\text{H}_2\text{O}(\text{主反应})] =$$

$$n(\text{CO}) + 3n(\text{CH}_3\text{OCH}_3) + n(\text{CH}_3\text{OH}) = (3a - 3a - 6b + 3b + a) \text{ mol} = (3a - 2a - 3b) \text{ mol}, n_{\text{总}} = n(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{CH}_3\text{OCH}_3) + n(\text{CH}_3\text{OH}) = (4 - 2a - 4b) \text{ mol} (\text{也可根据差值法或原子守恒求解}), \text{根据 } pV = nRT, \text{此时 } \frac{p_{\text{平}}}{p} = \frac{4 - 4b - 2a}{4}, p_{\text{平}} = \frac{(4 - 4b - 2a)p}{4}, \text{所以主反应的}$$

$$K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) p^3(\text{H}_2)} = \frac{\left[p_{\text{平}} \times \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n_{\text{总}}}\right] \left[p_{\text{平}} \times \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{总}}}\right]}{\left[p_{\text{平}} \times \frac{n(\text{CO}_2)}{n_{\text{总}}}\right] \left[p_{\text{平}} \times \frac{n(\text{H}_2)}{n_{\text{总}}}\right]^3} = \frac{16(3a - 2a - 3b)a}{(1 + 2a + 4b - 3a)(3 - 3a)^3 p^2}$$

(3) 温度升高, CO_2 转化率增大, 在不同温度 T_1 、 T_2 、 T_3 达到平衡后, CO_2 的转化率分别为 50%、60%、75%, 则说明 $T_1 < T_2 < T_3$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 分别为正、逆反应速率常数, 温度升高, $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 均增大, 平衡正向移动, $k_{\text{正}} - k_{\text{逆}}$ 增大, 故 $k_{\text{正}} - k_{\text{逆}}$ 最大的是温度 T_3 , $v_{\text{逆}}$ 最大的是 T_3 。

3. (1) ① -749 低温 ② BD ③ $K_a = K_b > K_c$ 2 $\frac{1}{80}$

$$(2) \text{① 12} \quad \text{② } \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{103 \times 4}{N_A \rho}} \times 10^7$$

【解析】(1) ① 由盖斯定律可知, $2 \times \text{II} - \text{I}$ 即可得到 $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ $\Delta H_3 = 2\Delta H_2 - \Delta H_1 =$

$-749 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该反应是气体分子数减小的反应, $\Delta S < 0$, 当 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 时, 反应能自发进行, 则该反应在低温下能够自发进行。② 该反应过程中气体总质量和总体积都不变, 气体密度是定值, 当容器内气体的密度不再改变时, 不能说明反应达到平衡, A 不符合题意; 该反应是放热反应, 在绝热恒容密闭容器内进行, 温度一直上升, 当容器内气体的温度不再改变时, 能说明反应达到平衡, B 符合题意; $v(\text{CO}) = 2v(\text{N}_2)$ 时, 不能说明正逆反应速率相等, 不能说明反应达到平衡, C 不符合题意; 该反应过程中气体总质量不变, 总物质的量减小, 则容器内气体的平均摩尔质量增大, 当容器内气体的平均摩尔质量不变时, 说明反应达到平衡, D 符合题意。③ 恒温恒容条件下发生反应 III, 气体的压强之比等于气体的物质的量之比, 随着反应的进行, 平衡时各容器内压强: $p_a = p_b < p_c$, 说明平衡时气体的总物质的量: $n_a = n_b < n_c$, 即平衡时 CO 的转化率: $a = b > c$, 则平衡常数: $K_a = K_b > K_c$; 实验 b 中, 发生反应 III, $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$, $0 \sim 20 \text{ min}$ 内, 体系压强从 160 kPa 减少到 140 kPa, 减小的压强为生成氮气的分压, 即 $\Delta p(\text{N}_2) = 20 \text{ kPa}$, 所以转化的 CO 的分压 $[\Delta p(\text{CO})] = 2\Delta p(\text{N}_2) = 40 \text{ kPa}$, 起始总压为 160 kPa, CO 和 NO 的物质的量之比为 1:1, 即 CO 的起始分压为 80 kPa, 所以 CO 分压的平均变化率为 $\frac{40 \text{ kPa}}{20 \text{ min}} = 2 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$, 列出三段式如下:

平衡时各物质的量: $n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}_2} = 2 \text{ mol}$, $n_{\text{N}_2} = 1 \text{ mol}$, $n_{\text{NO}} = 1 \text{ mol}$, 平衡时各物质的量之和: $n_{\text{总}} = 6 \text{ mol}$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 : 2 : 1 : 1$, 平衡时各物质的量之比: $n_{\text{CO}} : n_{\text{CO}_2} : n_{\text{N}_2} : n_{\text{NO}} = 2 :$

$$K_p = \frac{20 \text{ kPa} \times (40 \text{ kPa})^2}{(40 \text{ kPa})^2 \times (40 \text{ kPa})^2} = \frac{1}{80} \text{ kPa}^{-1}.$$

(2) ① 由晶胞结构可知, 以顶角 Rh 为例, 共用该顶角的 3 个面心处的 Rh 与之距离最近, 该顶角为 8 个晶胞共用, 每个面心 Rh 为 2 个晶胞共用, 晶体中 Rh 的配位数为 12。

② 晶胞中 Rh 原子的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 该晶胞的质量为 $\frac{103 \times 4}{N_A} \text{ g}$, 体积 $V = \frac{103 \times 4}{N_A \rho} \text{ cm}^3$, 晶胞的边长 $a =$

$$\sqrt[3]{\frac{103 \times 4}{N_A \rho}} \text{ cm}, \text{两个 Rh 原子的最近核间距为晶胞面对角线长度的一半, 为 } \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt[3]{\frac{103 \times 4}{N_A \rho}} \text{ cm} = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt[3]{\frac{103 \times 4}{N_A \rho}} \times 10^7 \text{ nm}.$$

4. (1) +169.4 直接再生路径的 ΔG 均大于 0, 反应不自发 (2) 吸热 在相同温度下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 载氧体系参与反应时, 平衡常数最大 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 载氧体系成本较低) (3) ① 反应 I 为放热反应, 反应 III 为吸热反应, 温度升高促进平衡 I 逆向移动、平衡 III 正向移动, 800 °C 之前, 温度对反应 III 的影响程度大于反应 I ② $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\text{高温}} 4\text{FeO}$ ③ $\frac{p}{6}$

【解析】(1) 反应 I: $3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ $\Delta H_1 = -9.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 反应 II: $6\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$ $\Delta H_2 =$

-189.0 kJ · mol⁻¹

根据盖斯定律,由 2 × ① - ② 得反应 III: C(s) + CO₂(g) ⇌ 2CO(g) ΔH₃ = ΔH₁ - ΔH₂ = 2 × (-9.8 kJ · mol⁻¹) - (-189.0 kJ · mol⁻¹) = +169.4 kJ · mol⁻¹; 甲图中,直接再生路径的 ΔG 均大于 0,反应不自发,故在研究温度内,直接再生路径不可行。

(2) 间接再生时,化学平衡常数随温度变化见图丙,随着温度的升高,ln K 增大,则 K 增大,说明升高温度平衡正向移动,正反应为吸热反应,则间接再生反应均为吸热反应;根据图丙,化学链技术将 CO₂ 还原为 CO 的最优载氧体系为 Fe₃O₄/FeO,其主要原因是在相同温度下,Fe₃O₄/FeO 载氧体系参与反应时,平衡常数最大(Fe₃O₄/FeO 载氧体系成本较低)。

(3) ① 反应 I 为放热反应,反应 III 为吸热反应,温度升高促进平衡 I 逆向移动,平衡 III 正向移动,800 °C 之前,温度对反应 III 的影响程度大于反应 I,故 n(CO) 随温度升高而增大;② 800 °C 之后的高温条件下,n(CO₂) 和 n(CO) 趋于稳定,说明温度对反应 I、II、III 的平衡影响不大,则气体浓度几乎保持不变,但 n(FeO) 仍在增大,则只能固体物质在参与反应,结合铁的氧化物中铁的价态可知,主要发生反应的化学方程式为 Fe + Fe₃O₄ $\xrightleftharpoons{\text{高温}}$ 4FeO;③ 800 °C 达平衡时,容器内总压强为 p kPa, n(CO₂) = 0.66 mol, n(CO) = 0.33 mol,则消碳反应

$$\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)} \text{ 的平衡常数 } K_p = \frac{\left(\frac{0.33}{0.99}\right) \times p \text{ kPa}^2}{\frac{0.66}{0.99} \times p \text{ kPa}} = \frac{0.33}{0.99} \times p \text{ kPa}$$

$$\frac{p}{6} \text{ kPa}$$

限时集训(十八)

1. B 【解析】苯甲酸钠是强碱弱酸盐,在溶液中水解使溶液呈碱性,则常温下,0.1 mol · L⁻¹ 的苯甲酸钠溶液的 pH 小于 13, A 错误;苯甲酸是一种有机弱酸,在溶液中部分电离出氢离子,相同浓度的盐酸与苯甲酸溶液,盐酸中氢离子浓度大于苯甲酸溶液,所以盐酸的 pH 小于苯甲酸溶液, B 正确;等体积等物质的量浓度的盐酸与苯甲酸溶液的中和能力相同,完全反应消耗氢氧化钠的物质的量相等, C 错误;苯甲酸钠是强碱弱酸盐,在溶液中水解使溶液呈碱性,则溶液中离子浓度的大小顺序为 c(Na⁺) > c(C₆H₅COO⁻) > c(OH⁻) > c(H⁺), D 错误。

2. D 【解析】乙二胺(H₂NCH₂CH₂NH₂)是二元弱碱,其水溶液与 NH₃ 水溶液的电离方式相似,就是结合水电离产生的 H⁺, 剩余 OH⁻, 使溶液显碱性,则乙二胺在水溶液中的第一步电离方程式为 H₂NCH₂CH₂NH₂ + H₂O ⇌ [H₂NCH₂CH₂NH₃]⁺ + OH⁻, A 正确;由于乙二胺是二元弱碱,与盐酸恰好反应产生的盐溶液显酸性,因此要选择酸性范围内变色的甲基橙作指示剂,可以减小实验误差,可以很好地判断滴定终点, B 正确;当滴入 10.00 mL 盐酸时,恰好反应产生 [H₂NCH₂CH₂NH₃]⁺, H₂NCH₂CH₂NH₂ + HCl ⇌ H₂NCH₂CH₂NH₃Cl, 而 [H₂NCH₂CH₂NH₃]⁺ 的电离平衡常数 K_{b2} = 10⁻⁷, [H₂NCH₂CH₂NH₃]⁺ 的水解平衡常数 K_{b2} = $\frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7}$, [H₂NCH₂CH₂NH₃]⁺ 的电离程度大于其水解程度,所以溶液显碱性, C 正确;滴入 20.00 mL 盐酸时,二者恰好反应产生正盐 H₃NCH₂CH₂NH₃Cl₂, 根据元素质量守恒可知, 2c(H₂NCH₂CH₂NH₂) + 2c([H₂NCH₂CH₂NH₃]⁺) + 2c([H₂NCH₂CH₂NH₃]²⁺) = c(Cl⁻), D 错误。

3. D 【解析】pH=6 的氯化铵溶液中遵循质子守恒,即 c(H⁺) = c(NH₃ · H₂O) + c(OH⁻) = 1.0 × 10⁻⁶ mol · L⁻¹, A 错误; CH₃COONH₄ 溶液的 pH=7, H⁺ 浓度为 10⁻⁷ mol · L⁻¹, 溶液中 H⁺ 的物质的量等于 10⁻⁷ mol, 醋酸根离子与铵根离子能同等程度促进水的电离, 因此 1 L 该溶液中水电离产生的 H⁺ 的物质的量大于 10⁻⁷ mol, B 错误; NaF 在水中水解的离子方程式为 F⁻ + H₂O ⇌ HF + OH⁻, 加水会促进氟离子水解, 使其平衡向右移动, 氢氧根离子的个数增多, 但由于溶液体积变大对溶液浓度的影响更大, 所以溶液的碱性减弱, C 错误; CaF₂ 悬浊液中加少量硝酸后 CaF₂ 的溶解度变大, 但是不能改变原本存在的守恒关系: 2c(Ca²⁺) = c(F⁻) + c(HF), D 正确。

4. B 【解析】由磷酸的 pK_a 与溶液 pH 的关系图可知 K_{a1} = 10^{-2.21}, K_{a2} = 10^{-7.21}, K_{a3} = 10^{-12.36}。该温度下, 由关系图可知 pK_{a2} = 7.21, 即 K_{a2} = 10^{-7.21}, 数量级为 10⁻⁸, A 项正确; 逐渐增大该废水的 pH 过程中, 含磷微粒的变化是 H₃PO₄ $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ H₂PO₄⁻ $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ HPO₄²⁻ $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ PO₄³⁻, 因此溶液中 c(HPO₄²⁻) 将先增大后减小, B 项错误; pH=6 时, 因为 K_{a2} = $\frac{c(\text{HPO}_4^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$ = 10^{-7.21}, 所以 $\frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)}$ =

$\frac{10^{-7.21}}{10^{-6}} = 10^{-1.21}$, 即 c(H₂PO₄⁻) > c(HPO₄²⁻), 因为 K_{a3} = $\frac{c(\text{PO}_4^{3-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = 10^{-12.36}$, 所以 $\frac{c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{K_{a3}}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-12.36}}{10^{-6}} = 10^{-6.36}$, 即 c(HPO₄²⁻) > c(PO₄³⁻), 则 c(H₂PO₄⁻) > c(HPO₄²⁻) > c(PO₄³⁻), C 项正确; 因为向初始 pH=6 的含磷废水中加入 CaCl₂ 可以得到 Ca₅(PO₄)₃OH 沉淀, pH=6 时, 磷元素以 H₂PO₄⁻ 为主, 因此废水除磷过程中存在的离子反应有 3H₂PO₄⁻ + 5Ca²⁺ + H₂O ⇌ Ca₅(PO₄)₃OH ↓ + 7H⁺, D 项正确。

5. C 【解析】氨水中滴入盐酸, 反应终点时生成氯化铵, 溶液显酸性, 则选甲基橙作为指示剂, 酚酞的 pH 变色范围是 8.2~10, 使用酚酞作指示剂误差较大, A 错误; 根据图像, M 点为滴定一半点, 溶质为等物质的量浓度的 NH₃ · H₂O 和 NH₄Cl, 溶液显碱性, 说明 NH₃ · H₂O 的电离程度大于 NH₄⁺ 的水解程度, 则 c(NH₄⁺) > c(Cl⁻) > c(NH₃ · H₂O), B 错误; N 点为反应终点, 盐酸与氨水恰好完全反应得到 NH₄Cl 溶液, 根据电荷守恒: c(H⁺) + c(NH₄⁺) = c(OH⁻) + c(Cl⁻), 此时溶液呈酸性, c(NH₄⁺) > c(NH₃ · H₂O), 则 c(H⁺) + c(NH₃ · H₂O) < c(Cl⁻) + c(OH⁻), c(H⁺) - c(OH⁻) < c(Cl⁻) - c(NH₃ · H₂O), C 正确; 氨水中由于 NH₃ · H₂O 的电离抑制水的电离, 加入盐酸后生成 NH₄Cl, NH₄⁺ 的水解促进水的电离, N 点为反应终点, P、M、N 三点对应溶液中水的电离程度最大的为 N 点, D 错误。

6. C 【解析】草酸氢钠溶液中草酸氢根离子的电离常数为 K_{a2}(H₂C₂O₄) = 1.5 × 10⁻⁴, 水解常数为 K_b = $\frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)c(\text{OH}^-)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)c(\text{OH}^-)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} \times \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.6 \times 10^{-2}} < K_{a2}$, 即草酸氢根离子的电离程度大于其水解程度, 故 c(C₂O₄²⁻) > c(H₂C₂O₄), A 错误; 硫酸亚铁铵晶体溶于水后存在电荷守恒: c(NH₄⁺) + 2c(Fe²⁺) + c(H⁺) = 2c(SO₄²⁻) + c(OH⁻), 加 H₂SO₄ 后不改变离子种类, 酸化、溶解后的溶液呈酸性, 氢离子浓度大于氢氧根离子浓度, 故酸化、溶解后的溶液中存在: c(NH₄⁺) + 2c(Fe²⁺) < 2c(SO₄²⁻), B 错误; 室温时, 反应 Fe²⁺ + H₂C₂O₄ ⇌ FeC₂O₄ ↓ + 2H⁺ 的平衡常数 K = $\frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Fe}^{2+})c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Fe}^{2+})c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \times \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{sp}} = 40$, C 正确; 当 c(Fe²⁺) · c(C₂O₄²⁻) ≥ K_{sp} = 2.1 × 10⁻⁷ 时形成 FeC₂O₄ 沉淀, 过滤后的上层清液中不会生成 FeC₂O₄ 沉淀, 故 c(Fe²⁺) · c(C₂O₄²⁻) < 2.1 × 10⁻⁷, D 错误。

7. D 【解析】H₂S 在水溶液中的电离方程式为 H₂S ⇌ HS⁻ + H⁺, HS⁻ ⇌ S²⁻ + H⁺, K_{a1} = $\frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})}$, K_{a2} = $\frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)}$, 因为 H₂S 的 K_{a1} >> K_{a2}, 可以认为 c(H⁺) ≈ c(HS⁻), 所以 c(S²⁻) ≈ K_{a2} = 1.3 × 10⁻¹³ mol · L⁻¹, A 正确; Fe(OH)₃ 溶于水所得饱和溶液中存在平衡: Fe(OH)₃ ⇌ Fe³⁺ + 3OH⁻, H₂O ⇌ H⁺ + OH⁻, 因 Fe(OH)₃ 电离产生的 c(OH⁻) 很小, 溶液接近中性, 则 c(OH⁻) ≈ 10⁻⁷ mol · L⁻¹, c(Fe³⁺) = $\frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} \approx \frac{2.8 \times 10^{-39}}{(1 \times 10^{-7})^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.8 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确; (CH₃COO)₂Zn 是强碱弱酸盐, 其水溶液呈碱性, 促进 H₂S 的电离, c(S²⁻) 更大, 沉淀 Zn²⁺ 更加彻底, c(Zn²⁺) 更小, C 正确; K_{sp}[Zn(OH)₂] = 3.0 × 10⁻¹⁷, K_{sp}(ZnS) = 1.6 × 10⁻²⁴, 当 Na₂S 和 ZnSO₄ 等物质的量反应, 假设只生成 ZnS, 则 c(Zn²⁺) = $\sqrt{K_{sp}(\text{ZnS})} = \sqrt{1.6} \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因溶液 pH=13, 即 c(OH⁻) = 0.1 mol · L⁻¹, c(Zn²⁺) · c²(OH⁻) = $\sqrt{1.6} \times 10^{-12} \times 0.1^2 = \sqrt{1.6} \times 10^{-14} > K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, 则有 Zn(OH)₂ 沉淀生成, 所以 pH=13 的 Na₂S 溶液与相同物质的量的 ZnSO₄ 反应, 除了沉淀 ZnS 生成, 还会生成 Zn(OH)₂, D 错误。

8. D 【解析】在 HCOONH₄ 溶液中, NH₄⁺ 的水解使溶液显酸性, HCOO⁻ 水解使溶液显碱性, 因为 K_a(HCOOH) = 1.8 × 10⁻⁴ > K_b(NH₃ · H₂O) = 1.8 × 10⁻⁵, NH₄⁺ 水解程度大于 HCOO⁻ 的水解程度, 故溶液显酸性, A 错误; 溶液中 pH 越大, c(OH⁻) 越大, lg c(OH⁻) 越大, lg c(NH₃ · H₂O) 越大, c(H⁺) 越小, lg c(H⁺) 越小, lg c(HCOOH) 越小, 所以①表示 lg c(HCOOH), ③表示 lg c(H⁺), ②表示 lg c(NH₃ · H₂O), ④表示 lg c(OH⁻), B 错误; 向溶液中加入 NaOH, 达到 N 点时, 溶液显中性, c(OH⁻) = c(H⁺), 根据电荷守恒,

$c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$,
 $c(\text{HCOO}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, C 错误; M 点时, $c(\text{HCOOH}) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 根据 HCOONH_4 的元素质量守恒 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{HCOOH}) + c(\text{HCOO}^-)$ 知, $c(\text{HCOO}^-) = c(\text{NH}_4^+)$, $\frac{K_a}{c(\text{H}^+)} = \frac{K_b}{c(\text{OH}^-)}$,
 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} = \frac{K_a}{K_b} = \frac{1.8 \times 10^{-4}}{1.8 \times 10^{-5}} = 10$, $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$,
 $c(\text{H}^+) = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.5$, D 正确。

9. B 【解析】浸取时 MnO_2 和 PbS 、 FeS_2 及盐酸、氯化钠反应生成 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, 同时产生 S, 滤渣 1 含 S, 调 pH 的目的是消耗溶液中的 H^+ , 促进 Fe^{3+} 水解转化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 除去, 沉降的目的是析出 PbCl_2 固体, 然后加入硫酸盐进行沉淀转化, PbCl_2 转化为 PbSO_4 。浸取时的主要离子反应为 $\text{MnO}_2 + \text{PbS} + 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_4]^{2-} + \text{S} + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 还有杂质参与的反应为 $3\text{MnO}_2 + 2\text{FeS}_2 + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{S} + 3\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$, A 正确; 调 pH 的目的是消耗溶液中的 H^+ , 促进 Fe^{3+} 水解转化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 除去, 可选用 MnO 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 等, 滤液 a 中含有大量的 NaCl , 但为确保 PbSO_4 的产量, 需加入过量的试剂 N (Na_2SO_4), 则滤液 a 因含过量的 SO_4^{2-} 不能投入浸取环节循环使用, B 错误; 沉降的目的是析出 PbCl_2 固体, 用冰水降温有利于析出, 说明 $\text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{PbCl}_4]^{2-}(\text{aq})$ 反应吸热, C 正确; 沉淀的转化方程式为 $\text{PbCl}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$, 达到平衡时溶液中 $\frac{c^2(\text{Cl}^-)}{c(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2)}{K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)} = \frac{1.6 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-8}} = 1.6 \times 10^3$, D 正确。

10. D 【解析】用过量 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 溶液浸泡 CaSO_4 粉末, 则浸泡后 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{3 \times 10^{-9}}{0.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可以认为浸泡后 CaSO_4 完全转化为 CaCO_3 , A 错误; 由质子守恒可知, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中存在 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, B 错误; $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ 的 $K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{5 \times 10^{-5}}{3 \times 10^{-9}} = \frac{5}{3} \times 10^4$, 反应正向进行, 需满足 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} < \frac{5}{3} \times 10^4$, C 错误; 过滤后所得清液为碳酸钙的饱和溶液, 存在 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$, 且由于碳酸根离子浓度较大导致钙离子浓度很小, 故 $c(\text{Ca}^{2+}) < \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})}$, D 正确。

限时集训(十九)

1. C 【解析】由图可知, a 点溶液 pH 为 2, 由 HA 的电离常数 $K_a = \frac{c(\text{A}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-2}$ 可知, 溶液中 A^- 的浓度与 HA 的浓度相等, 则反应所得溶液为 NaA 和 HA 的混合溶液; 由电离常数表达式可知, NaA 的水解常数为 $K_b = \frac{c(\text{HA})c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-12}$, 由图可知, b 点溶液 pH 为 12, 其中 A^- 的浓度是 HA 浓度的 10^{10} 倍, 反应所得溶液为 NaA 和 NaOH 的混合溶液。a 点为 A^- 的浓度与 HA 的浓度相等的 NaA 和 HA 的混合溶液, 溶液中存在电荷守恒关系: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$, 溶液中钠离子浓度为 $\frac{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-3} \text{ V L}}{(20 + \text{V}) \times 10^{-3} \text{ L}} \neq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中 $c(\text{H}^+) + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \neq c(\text{HA}) + c(\text{OH}^-)$, A 错误; b 点为 NaA 和 NaOH 的混合溶液, 则溶液中水电离出的氢氧根离子浓度为 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; 若溶液中离子浓度的关系为 $c(\text{H}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$, 溶液中阳离子的电荷总数大于阴离子的电荷总数, 不符合电荷守恒的原则, 所以滴加氢氧化钠溶液过程中, 溶液中不存在 $c(\text{H}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$, C 正确; c 点时溶液 pH 为 7, 溶液中氢离子浓度与氢氧根离子浓度相等, 则由电荷守恒关系 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$ 可知, 溶液中离子浓度的关系为 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, D 错误。
2. B 【解析】由 pH 与通入气体的关系图像可知, a 点溶质为 Na_2CO_3 , c 点溶质为 NaHCO_3 , b 点为 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 混合物, 所以 a、b、c 三点水的电离程度为 $a > b > c$, A 正确; 由 c 点横坐标可知原 NaOH 为 0.1 mol , 由起点 pH=13, 可知 $V=1000 \text{ mL}$, $c=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应过程中溶液体积不变,

再由元素质量守恒, $c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; a 点溶质为 Na_2CO_3 , 根据电荷守恒, $c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$ 成立, C 正确; c 点溶质为 NaHCO_3 , 根据质子守恒, $c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 即 $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{CO}_3) - c(\text{CO}_3^{2-})$, 所以 $2c(\text{H}_2\text{CO}_3) - c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) - c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$, D 正确。

3. C 【解析】溶液导电率由离子浓度和所带电荷决定。起始时溶液浓度相同, 曲线 1 代表溶液的导电率比曲线 2 弱, 说明曲线 1 代表丙酮酸溶液的导电率变化, 曲线 2 代表硫氰酸溶液的导电率变化, A 错误; HSCN 中 C 为 sp 杂化, $\text{CH}_3\text{COCO}(\text{OH})$ 中 C 为 sp^2 和 sp^3 杂化, B 错误; c 点是硫氰酸与 NaOH 溶液完全反应点, 溶液呈中性, $c(\text{Na}^+) = c(\text{SCN}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, C 正确; 加水稀释 b 点溶液, 水的离子积不变, $c(\text{OH}^-)$ 增大, D 错误。
4. C 【解析】据图可知, 当加入的 NaOH 溶液达到 50.00 mL 时, 曲线 X、Y 的 pH 发生两次突变, Z 发生一次突变, 则曲线 Z 代表的应为强酸, 即 H_2SO_4 ; 继续滴加 NaOH 溶液, 曲线 Y 和 Z 重合, 则 Y 也是二元酸, 即 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 而 X 的 pH 小于二者, 说明 X 中还含有能电离出氢离子的物质, X 为三元酸, 即 H_3PO_4 , A 正确。pH=7 时, 溶液显中性, 硫酸和氢氧化钠刚好完全反应生成强酸强碱盐, 而磷酸和草酸为弱酸, 要使溶液显中性, 则酸要过量, 即加入氢氧化钠溶液体积小于 50 mL , 且酸越弱, 消耗氢氧化钠越少, 则消耗氢氧化钠溶液体积: 硫酸 > 草酸 > 磷酸, B 正确。当 $V(\text{NaOH 溶液}) = 25.00 \text{ mL}$ 时, 草酸溶液中的溶质是 NaHC_2O_4 , 由图可知, 此时溶液显酸性, 则草酸氢根离子的电离程度大于水解程度, 故 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, C 错误。 $V(\text{NaOH 溶液}) = 50.00 \text{ mL}$ 时, 滴定磷酸的溶液中溶质为 Na_2HPO_4 , 根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{OH}^-)$, 元素质量守恒有 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{PO}_4^{3-}) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 2c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{H}_3\text{PO}_4)$, 两式联立可得 $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{H}_3\text{PO}_4) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{PO}_4^{3-})$, 则 $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = 2c(\text{H}_3\text{PO}_4) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - c(\text{PO}_4^{3-})$, D 正确。
5. D 【解析】二元弱酸有两次滴定突变, 一元酸有一次滴定突变, 故 X 曲线代表 H_2B , Y 曲线代表 HA, 据此分析。比较图中 c、d 点数值可知, HA 消耗的 $V(\text{NaOH})$ 大于 H_2B 消耗 $V(\text{NaOH})$ 的 $\frac{1}{2}$, 则 $c_1 > c_2$, A 错误; H_2B 、HA 恰好完全中和时, 产物为强碱弱酸盐, 均呈碱性, 可使用酚酞作指示剂, 不可使用甲基橙作指示剂, B 错误; H_2B 完全中和时消耗 $V(\text{NaOH}) = 10.60 \text{ mL}$, a 点 $V(\text{NaOH}) = 7.95 \text{ mL}$ 时, $\frac{7.95 \text{ mL}}{10.60 \text{ mL}} \times 100\% = 75\%$, 则溶质为 NaHB 与 Na_2B , 且二者的浓度比为 $1:1$, 则 a 点元素质量守恒和电荷守恒有关系式: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HB}^-) + 2c(\text{B}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ ①, $2c(\text{Na}^+) = 3c(\text{HB}^-) + 3c(\text{B}^{2-}) + 3c(\text{H}_2\text{B})$ ②, 用 ②-①, 得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) = 2c(\text{HB}^-) + c(\text{B}^{2-}) + 3c(\text{H}_2\text{B}) + c(\text{H}^+)$, 由于 a 点溶液呈酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{HB}^-) + c(\text{B}^{2-}) + 3c(\text{H}_2\text{B})$, C 错误; 由图可知, H_2B 被完全中和时需消耗 $V(\text{NaOH}) = 10.60 \text{ mL}$, 则加入 5.30 mL NaOH 溶液时, H_2B 恰好转化为 NaHB , 此时 $\text{pH} < 7$, 所以 NaHB 溶液呈酸性, 故可推断 HB^- 的电离程度大于 HB^- 的水解程度, 即 $K_{a2}(\text{H}_2\text{B}) > \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{B})}$, 故 $K_{a1}(\text{H}_2\text{B}) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{B}) > K_w$, D 正确。
6. D 【解析】二元弱酸 H_2A 溶液中随着 pH 增大, H_2A 的量逐渐减小, HA^- 的量先增加后减小, A^{2-} 的量逐渐增加。由点 B 坐标可知, H_2A 的二级电离常数 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-4.25}$, 数量级为 10^{-5} , A 正确; 由点 A 坐标可知, H_2A 的一级电离常数 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-1.25}$, C 点 $c(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{A}^{2-})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} \times \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-1.25} \times 10^{-4.25}$, 解得 $c(\text{H}^+) = 10^{-2.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 点的 pH 为 2.75, B 正确; 反应 $\text{H}_2\text{A}(\text{aq}) + \text{M}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{MA}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{M}^{2+})c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{A}^{2-})c(\text{HA}^-)}{c(\text{M}^{2+})c(\text{H}_2\text{A})c(\text{HA}^-)c(\text{A}^{2-})} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{\text{sp}}(\text{MA})} = \frac{10^{-1.25} \times 10^{-4.25}}{4.0 \times 10^{-8}} \approx 80$, C 正确; 向 MA 的饱和溶液中加入酸调节至中性, 则溶液中还含有其他阴离子, 根据电荷守恒可知, $2c(\text{M}^{2+}) > 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$, D 错误。

7. D 【解析】随着 pH 的增大, HA^- 逐渐增大, H_2A 逐渐减小, 随着 pH 的进一步增大, HA^- 逐渐减小, A^{2-} 逐渐增大。根据结构可知, 百里酚蓝为二元弱酸, 其中酚羟基更加难以电离, 根据信息可知, 溶液由黄色变为蓝色的原因是酚羟基发生了变化, A 正确; 根据 $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$ 、 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ 可知, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$, 蓝色

$$\text{将其代入} \frac{c(\text{H}^+)K_{a1}}{c^2(\text{H}^+) + c(\text{H}^+)K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} = \frac{c(\text{H}^+)K_{a1}}{c(\text{HA}^-)} = \delta(\text{HA}^-), \text{B 正确; 由图可知,}$$

- pH=7.0 时, $c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, C 正确; 滴定终点为醋酸钠溶液, 溶液显碱性, 根据题给信息可知, 此时溶液应该由黄色变蓝色, D 错误。
8. C 【解析】用 NaOH 溶液滴定 NaHA 溶液发生反应 $\text{NaOH} + \text{NaHA} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$, HA^- 不断减少, A^{2-} 不断增多, 故曲线 b 表示的是 A^{2-} 的分布系数变化曲线, A 错误; m 点时 HA^- 和 A^{2-} 的分布系数相同, pH=4.2, 则 H_2A 的第二步电离平衡常数 $K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-4.2}$, 其数量级为 10^{-5} , B 错误; n 点时滴入了 10 mL NaOH 溶液, 溶液中 NaHA 和 Na_2A 的浓度比为 1:1, 根据电荷守恒和元素质量守恒可得, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, $2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]$, 消去 $c(\text{Na}^+)$ 可得 $2c(\text{H}^+) + c(\text{HA}^-) - 2c(\text{OH}^-) = c(\text{A}^{2-}) - 3c(\text{H}_2\text{A})$, C 正确; A^{2-} 的水解程度大于 HA^- , 在 NaOH 与 NaHA 恰好完全反应之前溶液中 A^{2-} 越多, 水的电离程度越大, 则在 n、p、q 三点中, 水的电离程度大小关系为 $n < p < q$, D 错误。

9. D 【解析】 H_2X 是一种二元弱酸, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} > K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$, 溶液中 $\lg Y$ [Y 表示 $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 或 $\frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$], 当 $\lg Y = 0$ 时, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg K_{a1}$, $\text{pH}_1 = 1.2 < \text{pH}_2 = 4.2$, 表明 $K_{a1} = 1 \times 10^{-1.2} > K_{a2} = 1 \times 10^{-4.2}$, 所以直线 I 中 Y 代表 $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$, 直线 II 中 Y 表示的是 $\frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$ 。直线 I 中 Y 表示的是 $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$, A 错误; $K_{a2}(\text{H}_2\text{X}) = 1 \times 10^{-4.2}$, 数量级为 10^{-5} , B 错误; pH=7.2 时, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{X}^{2-})} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-7.2}}{1 \times 10^{-4.2}} = 10^{-3}$, $1000c(\text{HX}^-) = c(\text{X}^{2-})$, C 错误; $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} \times \frac{c(\text{H}^+)c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{X}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{X})} = 1 \times 10^{-1.2} \times 1 \times 10^{-4.2} = 1 \times 10^{-5.4}$, 当 $c(\text{X}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{X})$ 时, $c(\text{H}^+) = \sqrt{1 \times 10^{-5.4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-2.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的 pH 为 2.7, D 正确。

10. C 【解析】根据结构式分析, H_3PO_3 为二元弱酸, 在水中存在两步电离, $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_3^-$, $\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_3^{2-}$, 当横坐标为 0 时, $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 曲线 a 对应数值 > 曲线 b 对应数值, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_3)} > K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}$, 直线 a 代表 $\lg \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_3)}$, 直线 b 代表 $\lg \frac{c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}$, 则 $K_{a1} = 10^{-1.4}$ 、 $K_{a2} = 10^{-6.7}$ 。根据上述分析, 直线 a 代表 $\lg \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_3)}$ 与 pH 的关系, A 错误; 根据上述分析, 直线 b 代表 $\lg \frac{c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}$ 与 pH 的关系, d 点 $\lg \frac{c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)} = 0$, $\frac{c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)} = 1$, 温度不变, $K_{a2} = 10^{-6.7}$ 不变, 则 $c(\text{H}^+) = 10^{-6.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=6.7, 溶液显酸性, B 错误; 根据电荷守恒, $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HPO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, pH=7, 溶液显中性, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HPO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$, d 点溶液显酸性, 如果溶液显中性, 为 NaH_2PO_3 和

Na_2HPO_3 的混合溶液, 则对于直线 b, $\lg \frac{c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)} > 0$,

$\frac{c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)} > 1$, $c(\text{HPO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$, $c(\text{Na}^+) > c(\text{HPO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) > c(\text{H}^+)$, C 正确; $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HPO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{PO}_3^-$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}{c(\text{HPO}_3^{2-})c(\text{H}_3\text{PO}_3)} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{5.3}$, D 错误。

11. D 【解析】随着 pH 的增大, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 则 $c(\text{M}^{3+})$ 减小, $c[\text{M}(\text{OH})_4^-]$ 增大, 即 $\lg c(\text{M}^{3+})$ 减小, $\lg c[\text{M}(\text{OH})_4^-]$ 增大, 因此曲线①代表 $\lg c(\text{M}^{3+})$ 与 pH 的关系, 曲线②代表 $\lg c[\text{M}(\text{OH})_4^-]$ 与 pH 的关系, A 正确; 由题给图像可知, pH=4.5 时, $\lg c(\text{M}^{3+}) = -5$, 则 $\text{M}(\text{OH})_3$ 的 $K_{sp} = c(\text{M}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-33.5}$, B 正确; 由题图可知, $4.5 \leq \text{pH} \leq 9.3$ 时, $c(\text{M}^{3+})$ 和 $c[\text{M}(\text{OH})_4^-]$ 均小于等于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体系中元素 M 主要以 $\text{M}(\text{OH})_3(\text{s})$ 形式存在, C 正确; 含 $\text{M}(\text{OH})_4^-$ 的溶液显碱性, 含 M^{3+} 的溶液显酸性, $\text{M}(\text{OH})_4^-$ 与 M^{3+} 在溶液中因能发生互相促进的水解反应而不能大量共存, D 错误。

12. C 【解析】pM [p 表示负对数, M 表示 $\frac{c(\text{HX})}{c(\text{X}^-)}$ 、 $c(\text{Cu}^{2+})$ 、 $c(\text{Mg}^{2+})$ 等], 随着 pH 不断增大, 溶液中的 $\frac{c(\text{HX})}{c(\text{X}^-)}$ 、 $c(\text{Cu}^{2+})$ 、 $c(\text{Mg}^{2+})$ 不断减小, 即 pM 增大, $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 即氢氧化铜比氢氧化镁更难溶, pH 相同时, $c(\text{Cu}^{2+})$ 更小, $\text{p}c(\text{Cu}^{2+})$ 更大, 又因为 $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 和 $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 的表达式类似, $-\lg c(\text{Cu}^{2+})$ 、 $-\lg c(\text{Mg}^{2+})$ 和 pH 是一次函数的关系, 且二者的斜率相等, 则曲线①代表滴定 CuSO_4 溶液的变化关系, 曲线③代表滴定 MgSO_4 溶液的变化关系, 曲线②代表滴定 HX 溶液的变化关系。曲线②代表 HX 溶液, 当 pH=5.0 时, $-\lg \frac{c(\text{HX})}{c(\text{X}^-)} = 0$, 则 $c(\text{HX}) = c(\text{X}^-)$, HX 的电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{X}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{HX})} = c(\text{H}^+) = 10^{-5}$, A 正确; HX 的电离平衡常数 $K_a = 10^{-5}$, 说明 HX 是一元弱酸, 等浓度的 NaX 和 HX 溶液中, X^- 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} < K_a = 10^{-5}$, 该溶液呈酸性, 则滴定 HX 溶液, 当 pH=7 时, $c(\text{X}^-) > c(\text{HX})$, B 正确; 曲线③代表滴定 MgSO_4 溶液的曲线, C 错误; pH=8.6 时, $-\lg c(\text{Mg}^{2+}) = 0$, $c(\text{Mg}^{2+}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = c^2(\text{OH}^-)c(\text{Mg}^{2+}) = c^2(\text{OH}^-) = (\frac{10^{-14}}{10^{-8.6}})^2 = 10^{-10.8}$, 假设 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 易溶于 HX 溶液中, 则有反应 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HX} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{X}^- + 2\text{H}_2\text{O}$, 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Mg}^{2+})c^2(\text{X}^-)}{c^2(\text{HX})} = \frac{K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2]K_a^2(\text{HX})}{K_w} = \frac{10^{-10.8}(10^{-5})^2}{(10^{-14})^2} = 10^{7.2} > 10^5$, 平衡常数较大, 反应越彻底, 所以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 易溶于 HX 溶液中, D 正确。

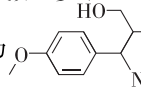
13. C 【解析】在强酸性环境下 Pb^{2+} 浓度最大, 强碱性环境下 Pb^{2+} 浓度最小, 可知直线 N 表示 $\lg c(\text{Pb}^{2+})$ 与 pH 的变化关系, A 正确; a 点 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-6.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c[\text{Pb}(\text{OH})^+] = 1 \times 10^{0.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算可得 $K_2 = c(\text{OH}^-) \times c[\text{Pb}(\text{OH})^+] = 1 \times 10^{-7.0}$, B 正确; 反应 1 和反应 2 相加得 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})^+(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$, $K = K_1 \times K_2 = 1 \times 10^{-6.6}$, b 点时 $c[\text{Pb}(\text{OH})^+] = c[\text{Pb}(\text{OH})_2]$, 则 $K = c^2(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-6.6}$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-10.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=10.7, C 错误; 由题图可知, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 是两性氢氧化物, 在强酸性环境下主要以 Pb^{2+} 的形式存在, 碱性增强时, 先转化为难溶的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 溶解的物质的量减少, 碱性继续增强时, 又转化为 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, 溶解的物质的量又增大, D 正确。

限时集训(二十)

1. D 【解析】根据有机物的结构简式, 其分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, A 正确; 咖啡酸中含有羧基, 可以发生酯化反应, 即取代反应, B 正确; 咖啡酸中含有羧基、酚羟基和碳碳双键, 则具有特殊的红外谱峰, C 正确; 1 mol 咖啡酸的苯环上可与 3 mol 溴发生取代反应, 碳碳双键可与溴水发生加成反应, 则最多可与 4 mol Br_2 发生反应, D 错误。
2. A 【解析】该分子环不对称, 不考虑立体异构, 其环上的一氯代物为 6 种, A 项错误; 两者结构相似, 且分子组成相差 4 个 CH_2 , 故为同系物, B 项正确; 该分子中醇羟基能使酸性高

锰酸钾溶液褪色,C项正确;该分子中C和O均为 sp^3 杂化,共有11个,D项正确。

3. A 【解析】化合物X中只有苯环能与 H_2 发生加成反应,则1 mol化合物X与 H_2 加成时,最多消耗3 mol H_2 ,A正确;化合物X中不含酚羟基,不能与 $FeCl_3$ 溶液作用显紫色,B错误;苯环及其直接相连的原子共平面,旋转单键可以使甲基中碳原子及其甲基上1个氢原子处于平面内,则化合物X在同一平面上的原子数目多于12个,C错误;化合物X完全水解

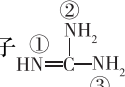
所得有机产物为,其中与 $-NH_2$ 相连的碳

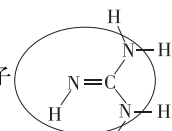
原子为手性碳原子,D错误。

4. B 【解析】含酯基,可发生取代反应,含苯环,可发生加成反应,A项正确;左侧六元环中6个C原子均为 sp^3 杂化,所有碳原子不能共面,B项错误;分子中含酯基、醚键、酰胺基,则有三种含氧官能团,C项正确;由结构可知,1个分子中含有19个C原子、27个H原子、1个N原子、4个O原子,分子式为 $C_{19}H_{27}NO_4$,D项正确。

5. C 【解析】乙的含氧官能团为 $-COO-R$,为酯基,A正确;甲和乙苯环上的烷基均能被氧化,同时苯环、羧基、酯基、烷基等都能发生取代反应,B正确;手性碳原子特点为连接四个不同原子或基团,乙分子中只有1个手性碳原子,C错误;甲呈酸性,对胃、肠道有刺激,而乙不显酸性,D正确。

6. A 【解析】核酸是一种生物大分子,相对分子质量可达上百万,是高分子化合物,核酸可以发生水解,A正确;肌的水解反应中各元素的化合价均未变化,不是氧化还原反应,B错误;

肌分子中①号氮原子形成2个 σ 键且有1个孤电子对,为 sp^2 杂化,②号和③号氮原子形成3个 σ 键且有1个

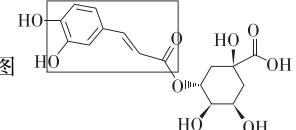
孤电子对,为 sp^3 杂化,C错误;肌分子圈中

5个原子一定共面,每个氨基中最多有1个氢原子处于该平面,所以最多7个原子共平面,D错误。

7. A 【解析】单键均为 σ 键,双键中含有1个 σ 键、1个 π 键,X分子中含有一个双键,则 σ 键和 π 键数目之比为9:1,A错误;由于苯环和双键均是平面形结构,所以Y分子中所有原子可能在同一平面内,B正确;Z中与羟基相连碳原子的相邻碳原子含有氢原子,能发生消去反应,羟基还能发生取代反应和氧化反应(羟基相连碳原子上有氢原子),C正确;同周期元素从左向右第一电离能呈增大趋势,由于氮原子的2p能级电子处于半充满稳定状态,第一电离能大于同周期相邻元素,则第一电离能大小为 $N>O>C$,D正确。

8. B 【解析】框内C、N均为 sp^2 杂化,为平面形,故框内所有原子共面,A正确;根据结构特点,最左侧2个羟基是相同的,分子中共有12种不同化学环境的氢原子,故核磁共振氢谱有12组吸收峰,B错误;根据结构特点,1 mol ADP水解后生成2 mol H_3PO_4 ,与氢氧化钠反应消耗6 mol NaOH,C正确;ADP中含有羟基,在一定条件下可发生氧化、消去、取代反应,环中含有不饱和键,能发生加成反应,D正确。

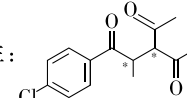
9. C 【解析】1个该分子含有16个C、9个O,不饱和度为8,则其分子式为 $C_{16}H_{18}O_9$,故A错误;该物质中酚羟基所在苯环的邻对位可与溴取代、碳碳双键可以和溴水加成,所以1 mol该分子最多可与4 mol Br_2 发生反应,故B错误;连接4个不同原子或原子团的碳原子为手性碳原子,与足量 H_2 加成后右侧六元环上与O相连的4个C均为手性碳原子,手性碳原子数不变,左侧苯环加成后手性碳原子数增加,故C正确;苯环、碳碳双键、酯基都为平面形结构,经过旋转单键,框内的9

个碳原子可以在同一平面,如图

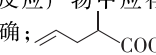
且经旋转单键右侧六元环中也有碳原子可共面,故D错误。

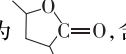
10. D 【解析】由a的结构简式可知其分子式为 $C_{15}H_{10}O_4$,A错误;b中含有酚羟基和碳碳双键,容易被氧化,能发生氧化反应,B错误;a中碳原子均采用 sp^2 杂化,C错误;a、b均含苯环和碳碳双键,都能发生加成反应,D正确。

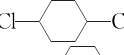
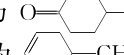
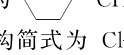
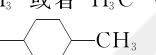
11. D 【解析】根据苯环中12个原子共平面、甲醛中4个原子共平面,碳碳单键可以旋转,化合物1中所有的碳原子可能共面,A正确;化合物2中溴原子连接的碳原子相邻的碳原子(甲基)上有氢原子,能在强碱的醇溶液、加热条件下发生消去反应生成双键,B正确;化合物3中存在两个手性碳原

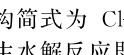
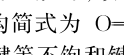
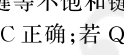
子,如图中“*”标注:,C正确;氯苯

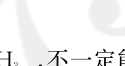
与氢氧化钠水溶液在高温高压条件下水解生成酚钠,再酸化得到苯酚,故化合物1、2、3在碱性条件下水解生成的不是酚类物质,D错误。

12. D 【解析】反应后碳碳双键变成了碳碳单键,故是加成反应,A正确;由题中“已知带正电的碳原子所连烷基越多,其碳正离子越稳定,越容易生成”可知化合物乙是主要产物,B正确;乙酸和乙炔的反应产物中应存在碳碳双键,故可制备高分子化合物,C正确;发生该类反应的主产

物为,含有五元环,D错误。

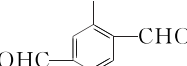
13. C 【解析】根据N的结构简式和M的分子式可知,M的结构简式为,根据 $N \rightarrow R$ 的转化条件可知,R的结构简式为,由 $N \rightarrow Q$ 的转化条件可知,Q的结构简式为或者。

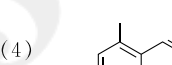
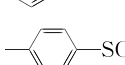
M的结构简式为,分子中含有碳氯键,则M能发生水解反应即取代反应,且与氯原子相连的碳的邻位碳原子上有氢原子,故也能发生消去反应,A错误;N分子中含有环己烷环,故N中不可能所有碳原子共平面,B错误;R的结构简式为,R分子中不含碳碳双键、碳碳三键等不饱和键,含有酮羰基,不能使溴的四氯化碳溶液褪色,C正确;若Q的结构简式为,则Q通过

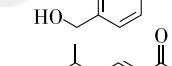
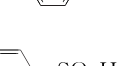
加成反应即与HCl加成,其产物有或者,不一定能得到M,D错误。

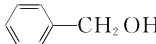
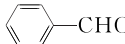
提能训练(三)

提能点1

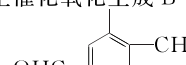
1. (1)羟基、醛基 (2) 6 (3)还原反应

(4) +  $\xrightarrow{\text{一定条件}}$

 + 

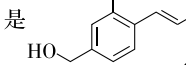
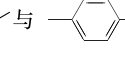
(5)20 (6) 

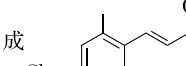
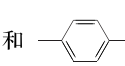
【解析】(1)根据C的结构简式,可知C中含有官能团的名称为羟基、醛基。

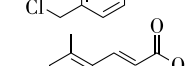
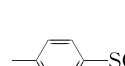
(2)A发生催化氧化生成B,根据A的结构简式,可知B的结构简式为;B的结构不对称,有6种不同

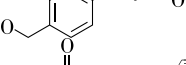
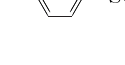
化学环境的氢原子,在核磁共振氢谱上有6组峰。

(3) $B \rightarrow C$ 是B中1个醛基变为羟基,反应类型是还原反应。

(4) $E \rightarrow F$ 是与发生取

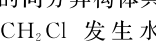
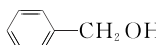
代反应生成和,反应方

程式为 +  $\xrightarrow{\text{一定条件}}$

 + 

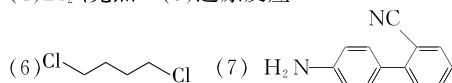
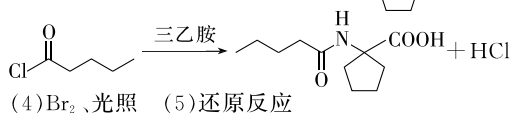
(5)G是C的同分异构体,G满足:①遇氯化铁溶液发生显色反应,含有酚羟基;②能发生银镜反应,含有醛基;③有3个取

代基与苯环直接相连;3个取代基可能是 $-OH$ 、 $-CHO$ 、 $-CH_2CH_3$,在苯环上的位置异构有10种;3个取代基可能是 $-OH$ 、 $-CH_2CHO$ 、 $-CH_3$,在苯环上的位置异构有10种;符合条件的C的同分异构体共20种。

(6)发生水解反应生成,

发生催化氧化生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, 则 A'、B' 的结构简式分别为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, B' 与 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 在 Py、加热条件下合成目标产物。

2. (1) 环己烯 (2) 氨基、羧基 (3)

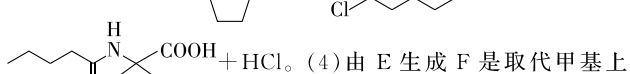


【解析】 A 在酸性高锰酸钾溶液作用下反应生成 B, 则 A 为环己烯, B 在磷酸钠、KCN 作用下反应生成 C, C 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ 在三乙胺作用下发生取代反应生成

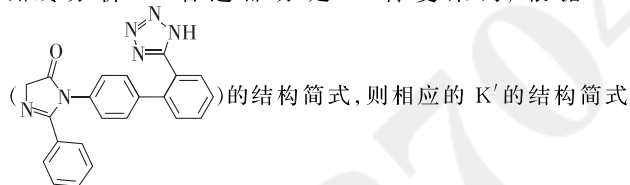
D, 则 D 为 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{COOH}$, 根据 H 的结构简式得到 E 和 Br_2 在光照条件下发生取代反应生成 F, F 为

$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Br}$, F 和 NaCN 发生取代反应得到 G, 则 G 为 $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CN}$, G 在浓硫酸、加热条件下和浓硝酸反应生成 H, H 和氢气发生还原反应生成 I, I 为 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CN}$, I 和 J 发生取代反应生成 K, 由 L 的

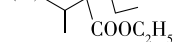
结构可知, K 为 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CN}$, J 为 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, K 和 D 经过一系列反应生成 L, L 在叠氮酸钠作用下反应生成 M。 (1) A 的化学名称是环己烯。 (2) 根据 C 的结构简式得到 C 中官能团的名称为氨基、羧基。 (3) 由 C 反应生成 D 的化学方程式为



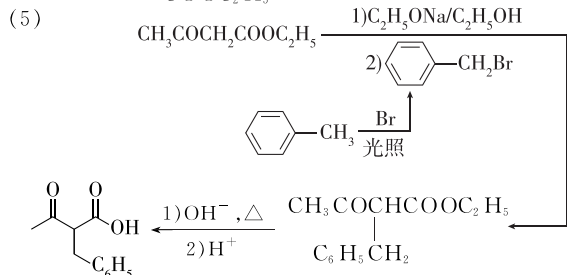
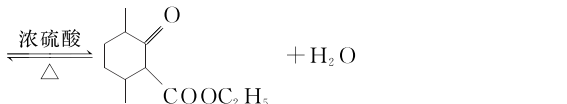
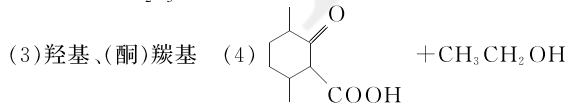
氢原子, 因此需要的试剂与条件是 Br_2 、光照。 (5) 根据 H 和 I 的结构简式分析, H 加氢去氧得到 I, 因此由 H 生成 I 的反应类型为还原反应。 (6) 根据 J 的分子式和 L 的结构简式分析得到 J 的结构简式为 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 。 (7) 根据上述合成路线分析 M 右边部分是 K 转变来的, 根据 M'



3. (1)



(2) 加成反应



【解析】 A 含有醇羟基, 发生氧化反应得到酮 B, B 与 HCHO 在碱性条件下发生加成反应得到 C, C 中醇羟基被氧化生成 D, 由 C、E 的结构简式和 C 转化为 D 的反应条件可推知 D 的

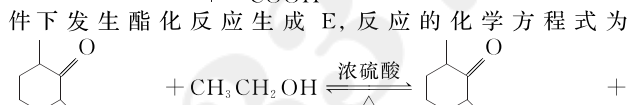
结构简式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOH}$, D 和乙醇在浓硫酸、加热条件下发生酯化反应生成 E, 由 E、G 的结构简式及 F 转化为 G 的

反应条件可推知 F 的结构简式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, F 中酯基在碱性条件下水解再酸化得到产物 G。 (1) 由 E、G 的结构简式及 F

转化为 G 的反应条件可推知 F 的结构简式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 。

(2) 反应②是 B 与 HCHO 在碱性条件下发生加成反应。 (3) 由 C 的结构简式可知, C 中所含官能团的名称是羟基、(酮)羰基。 (4) 由 C、E 的结构简式和 C 转化为 D 的反应条件可推知

D 的结构简式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOH}$, D 和乙醇在浓硫酸、加热条件下发生酯化反应生成 E, 反应的化学方程式为

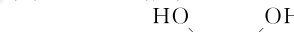


(5) 结合反应⑤的反应条件, 甲苯先转化为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ 再与乙酰乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) 发生取代反应生成 $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ 在碱性条件下

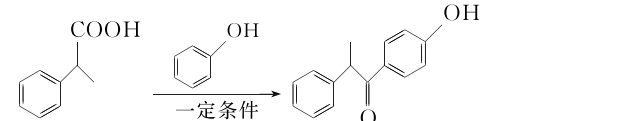
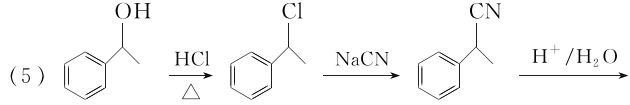
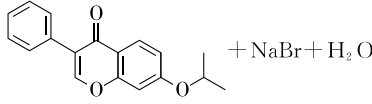
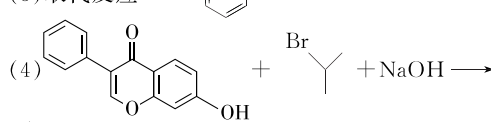
发生水解反应后再酸化即可得产物 $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ 。

4. (1) Cl_2 、光照

(2) 苯乙酸 (酮)羰基、羟基



(3) 取代反应



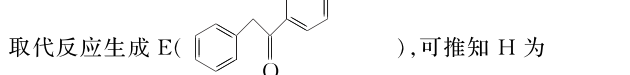
【解析】 A ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) 与氯气在光照条件下发生取代反应生成 B

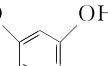
($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$), B 与 NaCN 发生取代反应生成 C

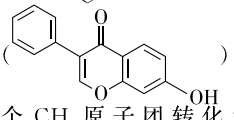
($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$), C 在酸性条件下水解生成 D

($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$), 对比 D、E 的结构, 可知 D 与 H 发生已知中

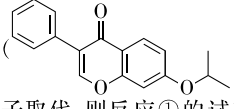
取代反应生成 E ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CN})\text{COOH}$), 可推知 H 为

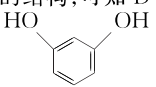


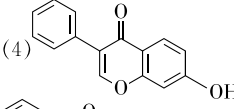
HO-, E 与 $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 在  作用下生成 F

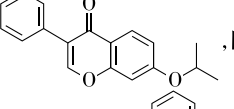
() , E 在组成上去掉 3 个氢原子、加上 1 个 CH 原子团转化为 F, 可知 $\text{E} \rightarrow \text{F}$ 的转化中还有

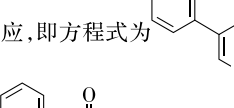
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 生成, F 与  发生取代反应生成 G

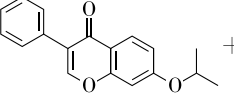
()。 (1) 甲苯中甲基上的氢原子被氯原子取代, 则反应①的试剂和条件是 Cl_2 、光照。 (2) 由 D 的结构简式可知其名称为苯乙酸; 由 E 的结构简式可看出其含有 $-\text{OH}$ 、, 即名称为羟基、(酮)羰基。 (3) 由分析知 $\text{B} \rightarrow \text{C}$

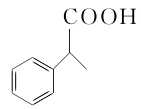
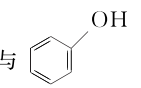
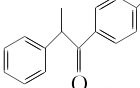
的反应类型为取代反应; 对比 D、E 的结构, 可知 D 与 H 发生已知中取代反应生成 E, 可推知 H 为 。

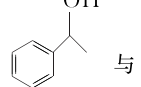
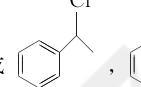
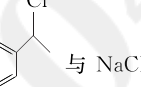
(4)  与  发生取代反应生成

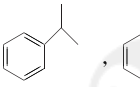
, 同时生成的 HBr 与 NaOH 发生中和反

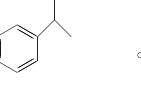
应, 即方程式为  +  + $\text{NaOH} \rightarrow$

 + $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ 。 (5) 由合成路线知

 与  反应生成 ,

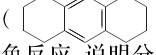
 与 HCl 先反应生成 ,  与 NaCN

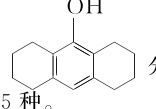
发生取代反应生成 ,  在酸性条件下水解

生成 。

提能点 2

1. 5

【解析】 G 的同分异构体 K 含有 3 个六元碳环 () , 还含有 1 个碳原子, 遇 FeCl_3 溶液会发生显色反应, 说明分子中含有酚羟基, 与 NaHCO_3 溶液反应有气体生成, 说明分子中含有羧基, 则 K 的结构可以视作

 分子中的氢原子被羧基取代所得结构, 共有 5 种。

2. 25

【解析】 D 为 , M 是 D 的同系物, 其相对分子质量比 D

多 14, 则多一个 CH_2 , 满足条件①属于芳香族化合物; ②能与 NaHCO_3 溶液反应产生 CO_2 , 则含有羧基; ③含有碳碳三键, 若苯环上只有一个取代基, 则取代基为 $-\text{CH}(\text{COOH})-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{COOH}$, 则有 3 种; 若苯环上有两个取代基, 则取代基为 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 、

$-\text{COOH}$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{COOH}$, 每种均有邻、间、对位, 故共有 $4 \times 3 = 12$ 种; 若苯环上有三个取代基, 则取代基为 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CH}_3$, 结构有 10 种; 故共有 25 种同分异构体。

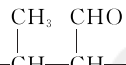
3. 14  (或 )

【解析】 (1) J 的相对分子质量比 H 大 28, 说明 J 比 H 多两个 CH_2 , 能够发生银镜反应, 能发生水解反应, 说明 J 中含有甲酸某酯的结构, 苯环上的取代基有 4 种情况: ①苯环上有 3 个取代基, 分别为 2 个甲基, 1 个 $-\text{OOCH}$, 有 6 种; ②苯环上有 2 个取代基, 分别为 1 个乙基, 1 个 $-\text{OOCH}$, 有 3 种; ③苯环上有 2 个取代基, 分别为 1 个甲基, 1 个 $-\text{CH}_2\text{OOCH}$, 有 3 种; ④苯环上有 1 个取代基, 可以为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCH}$, 也可

以为 , 有 2 种, 共 14 种。其中, 核磁共振氢谱有 4 组峰, 且峰面积之比为 $6:2:1:1$ (即 2 个甲基对称) 的

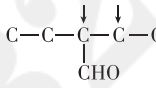
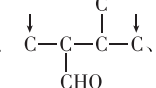
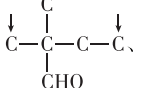
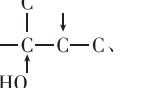
结构简式为 、。

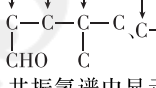
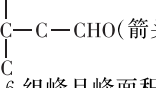
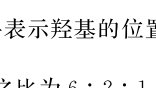
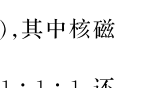
4. $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 或

 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 或 

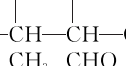
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$

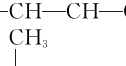
【解析】 由条件可知, 其同分异构中含有醛基和羟基、两个甲基, 则符合条件的 E 的同分异构体有 $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 、

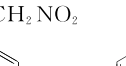
、、、、

、、、 (箭头表示羟基的位置), 其中核磁

共振氢谱中显示 6 组峰且峰面积之比为 $6:2:1:1:1:1$, 还含有 1 个手性碳原子的结构有

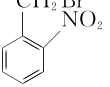
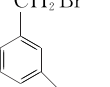
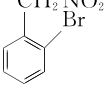
 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 或

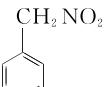
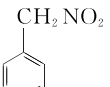
 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 或

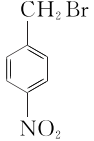
 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$ 。

5. 6 、

【解析】 根据题中限定条件可以得出 E 的同分异构体有

、、、、

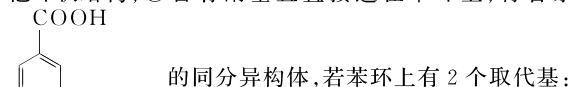
、 共 6 种; 核磁共振氢谱图中只有 3

组峰, 且峰面积之比为 $1:1:1$ 的结构为 

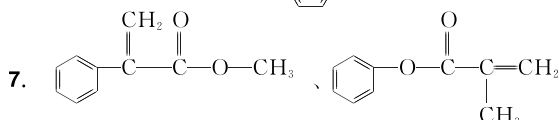


6. 16 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$

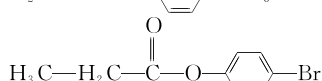
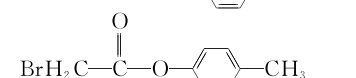
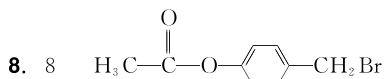
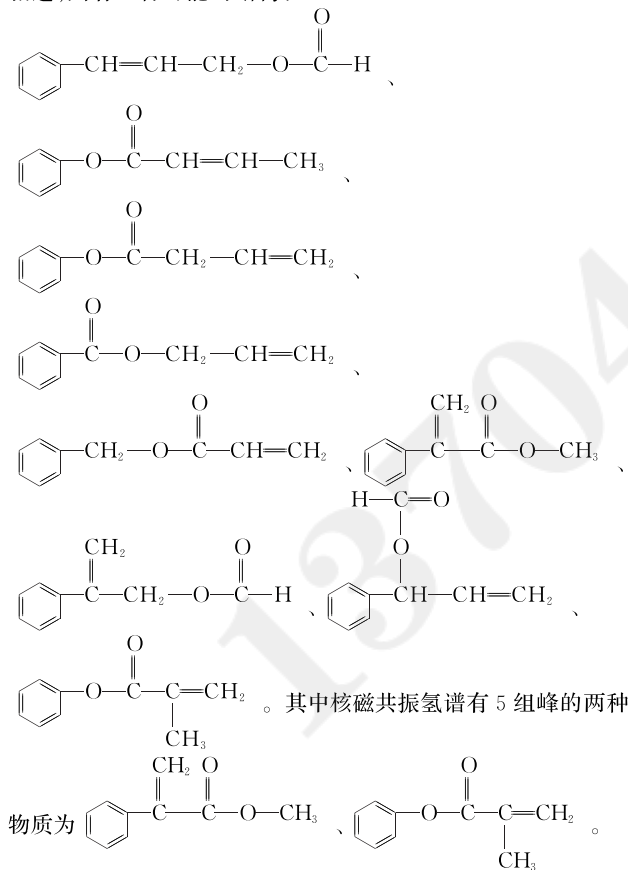
【解析】 H 为 C 的同分异构体, 符合条件: ①除苯环外不含其他环状结构; ②含有硝基且直接连在苯环上; 符合条件的



$-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, 有 3 种结构, 或者 2 个取代基为 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, 有 3 种; 若有 3 个取代基 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_3$, 有 10 种结构; 所以同分异构体种数是 16 种; 其中核磁共振氢谱有四组峰, 且峰面积之比为 2:2:2:1 的结构简式为 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ 。

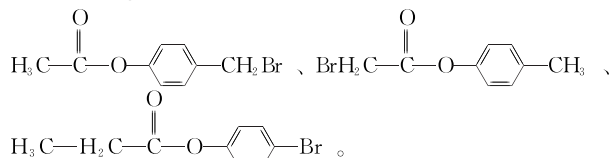
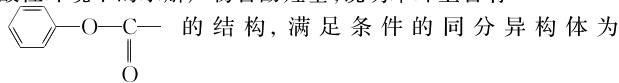


【解析】 J 是 I 的同分异构体, 符合下列条件: ①是苯的一取代物, 含有 1 个取代基; ②其官能团与 I 完全相同, 含有碳碳双键、酯基; ③不考虑立体异构, $\text{C}=\text{C}$ 不可与氧原子直接相连; 则有 9 种可能的结构:



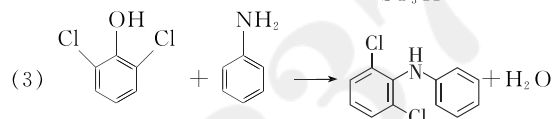
【解析】 在 B 的同分异构体中, 同时满足条件: a. 含有苯环和酯基 (Br 原子不与酯基相连); b. 不能发生银镜反应, 说明其中不含醛基和甲酸酯基的结构; c. 苯环上的一氯代物有

2 种, 说明苯环上有 2 个取代基且是对位的; 则 B 的同分异构体中苯环上的取代基可能为 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 或 $-\text{Br}$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 或 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{OOCCH}_3$ 或 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OOCCH}_2\text{Br}$ 或 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{Br}$, 共 8 种情况, 其中在酸性环境下的水解产物含酚羟基, 说明苯环上含有

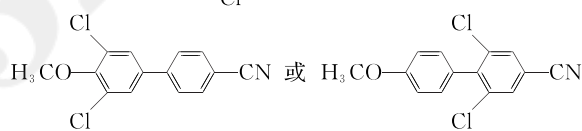
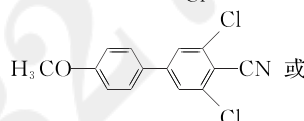
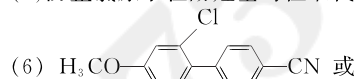


综合提能 (三)

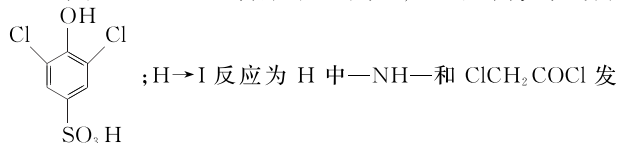
1. (1) 羟基 2,6-二氯苯酚 (2) 取代反应



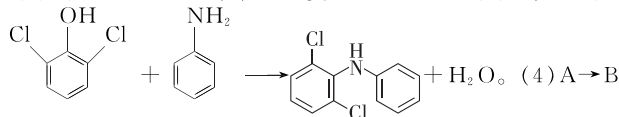
(4) 防止氯原子在酚羟基对位取代, 提高 D 的产率 (5) c



【解析】 A 发生磺化反应引入 $-\text{SO}_3\text{H}$ 得到 B, B 发生取代反应引入 2 个氯原子生成 C, C 在酸性条件下转化为 D; E 发生硝化反应得到 F, F 中硝基被还原为氨基得到 G; D、G 发生取代反应生成 H, H 与 ClCH_2COCl 生成 I, I 和氢氧化钠反应转化为 J。(1) 由结构可知, A 中所含官能团的名称为 (酚) 羟基; D 的化学名称为 2,6-二氯苯酚。(2) B 发生取代反应在酚羟基邻位引入 2 个氯原子生成 C, C 的结构简式为



生取代反应生成酰胺基, 另一个 Cl 也发生取代反应得到 I, 反应类型为取代反应。(3) D、G 发生取代反应生成 H, 反应为

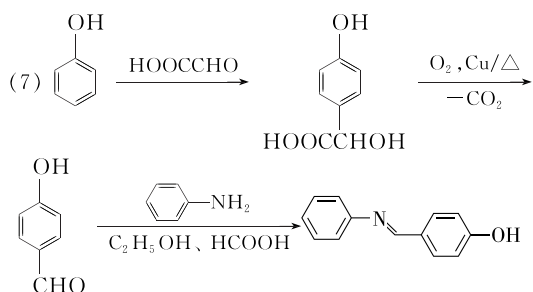


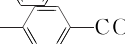
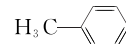
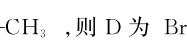
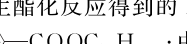
和 C→D 两步反应中先生成 $-\text{SO}_3\text{H}$ 后又被去掉, 其目的是防止氯原子在酚羟基对位取代, 提高 D 的产率。(5) 反应②为慢反应, 反应③为快反应, 故反应②的活化能比反应③高, a 正确; NO_2^- 中氮原子的孤电子对数为 0, 价层电子对数为 2,

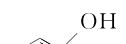
N 为 sp 杂化, 空间结构为直线形, b 正确;

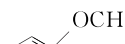
连的碳原子形成 4 个共价键且无孤电子对, 该碳原子为 sp^3 杂化, c 错误; 由反应机理可知, 浓硫酸是总反应的催化剂, d 正确。(6) I 的同分异构体满足: ①分子中含有联苯结构 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$) 和 $-\text{OCH}_3$ 基团, ②核磁共振氢谱中只有 4 组峰, 则分子结构对称; 可以为

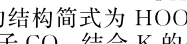


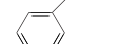
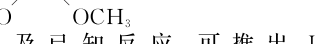


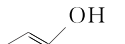
【解析】根据反应流程图可知,A到B为A的氧化过程,B到D能够发生取代反应,D能与C₁₆H₃₃OH发生酯化反应,D含有羧基,由此推断出B为、A为,则D为,D与C₁₆H₃₃OH发生酯化反应得到的E为;由H的结构简式及F、G的

分子式可知,F的结构简式为,F到G发生了取代

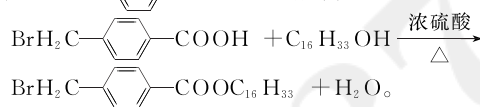
反应,G的结构简式为;J与G发生加成反应生

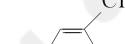
成H,推出J的结构简式为;H到K发生氧化反应并脱去一分子CO₂,结合K的分子式,可推出K的结构简

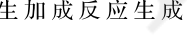
式为;根据M的结构简式、L到M的反应条件以及已知反应,可推出L的结构简式为,故E与K发生取代反应。

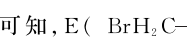
(1)F的结构简式为,故F的名称为邻苯二酚或1,2-苯二酚。

(2)D与C₁₆H₃₃OH发生酯化反应得到E() ,该反应的化学方程式为

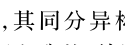
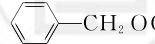
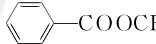


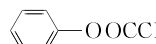
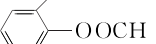
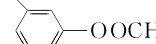
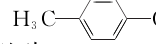
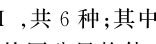
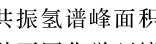
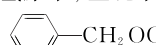
(3)K的结构简式为,故该物质中含氧官能团有醛基、羟基和醚键。

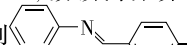
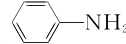
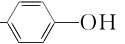
(4)J与G发生加成反应生成H,推出J的结构简式为。

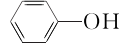
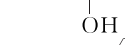
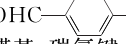
(5)根据分析可知,E()与K()在一定条件下发生反应,生成L

() ,观察三个物质的结构简式可得出,该反应为取代反应。

(6)物质B为,其同分异构体能发生水解反应且为芳香族化合物,含有苯环和酯基,故同分异构体有、、

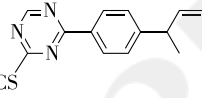
、、、、、 ,共6种;其中核磁共振氢谱峰面积之比为2:2:2:1:1的同分异构体,有5种不同化学环境的氢原子,且比例为2:2:2:1:1,故该同分异构体为。

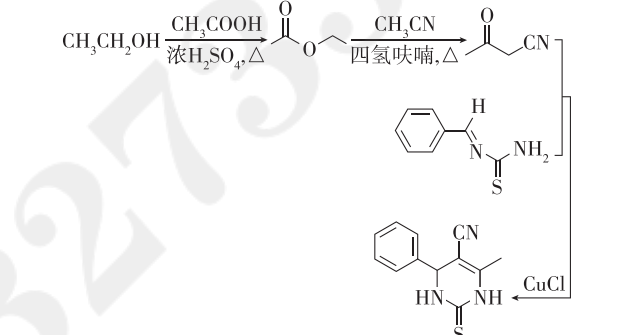
(7)若要得到,应由和来合成,

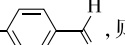
先与发生加成反应生成,再发生类似H→K的反应得到。

4. (1)醛基、碳氟键 2-甲基丙酸乙酯(异丁酸乙酯)

(2)3 (3)H :  :

(4)24  (苯环上侧链在邻位或间位均可)



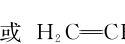
【解析】(1)结合A的分子式和B的结构简式,以及A→B的反应条件可知A为,则A中官能团名称为醛基、碳氟键;根据C的结构简式可知其化学名称为2-甲基丙酸乙酯(异丁酸乙酯)。

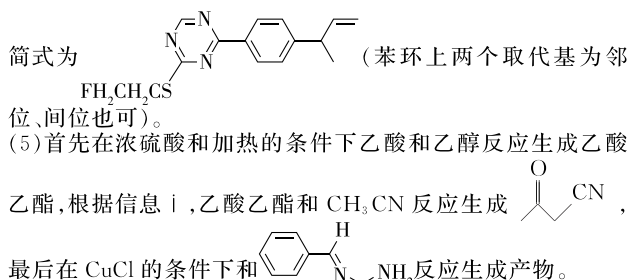
(2)根据E的结构简式可知,其中饱和碳原子的杂化方式为sp³,苯环上和碳碳双键中的碳原子是sp²杂化,碳氮三键中的碳原子是sp杂化,一共3种杂化方式。

(3)对比E和F的结构简式可知,其转化过程中另一生成物为HI,其电子式为H :  :。

(4)由F的结构简式可知,其同分异构体除含有和两个六元环外,环外含有6个碳原子和1个不饱和度,可以使溴的四氯化碳溶液褪色说明侧链上含有碳碳双键,两个六元环上均只有一条侧链,—SCH₂CH₂F与连接,则另一个支链上含有4个碳原子且含有1个碳碳双键,则可以理解为苯环上有两个支链,一个支链为,另一个

支链为或或或或或或或或或或

或,每一组在苯环上都有邻、间、对三种位置,则一共有24种结构,其中含有手性碳原子的结构



限时集训(二十一)

- 1. A** 【解析】配制一定体积一定物质的量浓度的溶液,需要使用的仪器有烧杯、玻璃棒、量筒、一定规格的容量瓶及胶头滴管,还缺少胶头滴管,因此不能仅利用①②③④配制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸, A 错误;④是容量瓶,⑤是分液漏斗,这两个带塞子的仪器在使用之前,需要检查是否漏液, B 正确;若③是 10 mL 量筒,其精确度为 0.1 mL , C 正确;仪器①是烧杯,仪器③是量筒,仪器④是容量瓶,烧杯可以加热,但需垫上陶土网进行加热,而量筒是量取一定体积溶液的仪器,不能加热,容量瓶是准确配制一定体积一定物质的量浓度溶液的仪器,也不可以加热, D 正确。
- 2. A** 【解析】碱式滴定管排气泡时,把橡皮管向上弯曲,出口上斜,轻轻挤压玻璃珠附近的橡皮管可以使溶液从尖嘴涌出,气泡即可随之排出, A 正确;用试管加热溶液时,试管夹应夹在距离管口的 $\frac{1}{3}$ 处, B 错误;实验室制备少量氨气,应用氯化铵和熟石灰共热, C 错误; HCl 气体极易溶于水,用水吸收多余的 HCl 气体,要注意防倒吸,应采用四氯化碳代替植物油, D 错误。
- 3. C** 【解析】蒸馏时温度计的水银部位应在蒸馏烧瓶支管口处,不能达到实验目的, A 不符合题意;浓硫酸稀释应是“酸入水”, B 不符合题意;氨气不溶于四氯化碳,用该装置能吸收氨气并防止倒吸,能达到实验目的, C 符合题意;收集乙酸乙酯应该用饱和碳酸钠溶液,且导管不伸入液面以下,因此不能达到实验目的, D 不符合题意。
- 4. A** 【解析】装置甲中坩埚可用于固体煅烧, A 正确;装置乙为过滤,胶体和溶液均可透过滤纸,因此不可用过滤的方法分离胶体和溶液, B 错误;装置丙为分液,该装置可用于分离互不相溶的两种液体,而分离沸点不同且互溶的混合物应用蒸馏装置, C 错误;铜丝加热时有颜色,不能用铜丝蘸取 NaCl 溶液做焰色试验, D 错误。
- 5. C** 【解析】 NaOH 易潮解且具有腐蚀性,故称取 NaOH 固体时应将 NaOH 固体放于烧杯中, A 错误;滴定时左手控制活塞,右手摇动锥形瓶,眼睛应时刻关注锥形瓶内溶液颜色变化, B 错误;振荡分液漏斗中的混合液体时,左手握住漏斗上口颈部,并用食指根部(或手掌)顶住玻璃塞,以防玻璃塞松动,用右手大拇指、食指按住分液漏斗的活塞,防止振荡时活塞转动或脱落,且便于旋开活塞放气,漏斗下端向上倾斜, C 正确;摇匀后液面低于刻度线是因为部分溶液会附着在容量瓶内壁上,为正常现象,不能再用胶头滴管加蒸馏水至溶液凹液面与刻度线相切, D 错误。
- 6. B** 【解析】苯中混有苯酚,若加入浓溴水,与苯酚反应生成的 2,4,6-三溴苯酚仍会溶解在苯中,且过量的溴也会溶解在苯中,应加入 NaOH 溶液、分液, A 不正确; CO_2 中混有 SO_2 ,混合气通过饱和 NaHCO_3 溶液后, SO_2 被吸收并转化为 Na_2SO_3 及 CO_2 ,再用浓硫酸洗气,便可得到纯净的 CO_2 , B 正确;乙酸乙酯中混有乙酸,若使用 NaOH 溶液除杂,乙酸乙酯会发生水解, C 不正确; HNO_3 溶液中混有 H_2SO_4 ,若加适量 BaCl_2 溶液,又会在硝酸溶液中引入盐酸, D 不正确。
- 7. C** 【解析】加热促进铜离子水解,且生成的硝酸易挥发,不能制备 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, A 错误;用 NaOH 标准溶液滴定醋酸,完全反应时溶液是醋酸钠溶液,醋酸钠溶液呈碱性,应该用酚酞作指示剂, B 错误;氨气易溶于水,向圆底烧瓶中滴加水后,氨气溶于水,瓶内压强减小,气球会变大, C 正确; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 受热会分解产生 Al_2O_3 ,不能通过加热的方法分离 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 I_2 的固体混合物, D 错误。
- 8. B** 【解析】丙酮与水互溶,不能用于萃取碘水中的 I_2 , A 错误;含苯环的蛋白质可与浓硝酸发生显色反应, B 正确;有色鲜花中含有水,无法验证干燥的氯气是否具有漂白性, C 错误;探究浓度对化学反应速率的影响要控制变量,两组实验中溶液的体积不同,各反应物的浓度均不同,无法探究浓度对反应速率的影响, D 错误。
- 9. D** 【解析】检验某涂改液中是否存在含氯有机化合物,因为有机物中一般为氯原子,氯元素不以氯离子存在,故无法用硝

酸和硝酸银溶液直接检验, A 不符合;取一支洁净的试管,用胶头滴管向试管中注入补铁口服液少许,再加入 KSCN 溶液,若溶液变红,则证明含有 Fe^{3+} ,若溶液不变红,则证明不含有 Fe^{3+} ,但溶液中可能既含有 Fe^{2+} 又含有 Fe^{3+} , B 不符合;用标准氢氧化钠溶液滴定法测定盐酸浓度,酚酞作指示剂,所需的玻璃仪器为移液管或酸式滴定管(量取一定体积盐酸)、碱式滴定管、锥形瓶、胶头滴管等, C 不符合;乙酰水杨酸不含有酚羟基,水杨酸含有酚羟基,将乙酰水杨酸粉末加入盛有蒸馏水的试管中,振荡摇匀后,加入 $1 \sim 2$ 滴 FeCl_3 溶液,若变紫色,证明有水杨酸, D 符合。

- 10. B** 【解析】酸性 KMnO_4 溶液具有强氧化性,当其足量时生成的乙二酸即草酸会继续被氧化为 CO_2 气体, A 错误;先利用稀硝酸与碳酸钙反应生成的二氧化碳排尽装置内空气,然后 Cu 与稀硝酸反应生成 NO , NO 不溶于水,试管及集气瓶中均出现无色气体,则可验证稀硝酸的还原产物为 NO , B 正确;加热固体时不能用蒸发皿,应该用坩埚, C 错误;向 Na_2CO_3 溶液和 NaHCO_3 溶液中滴入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液时均有白色沉淀 CaCO_3 生成,不能用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液鉴别二者 (OH^- 可以和 HCO_3^- 反应生成 CO_3^{2-}), D 错误。
- 11. A** 【解析】“酸浸还原”时发生的主要反应还有 $2\text{Al} + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2 \uparrow$, A 错误;“调 pH 除杂”时 pH 过大可能会生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀, B 正确;试剂 X 选用 Na_2CO_3 溶液,过滤后可以得到较纯的 Na_2SO_4 溶液,经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥可以制取副产品芒硝, C 正确;“沉锂”后分离 Na_2SO_4 溶液和 Li_2CO_3 ,结合已知信息,蒸发浓缩、趁热过滤可以降低 Li_2CO_3 的溶解损失, D 正确。

限时集训(二十二)

- 1. C** 【解析】纯碱的化学式为 Na_2CO_3 ,碳酸氢钠受热分解的方程式为 $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$,反应有水蒸气生成,故在试管中加热碳酸氢钠时试管口应略微向下倾斜,防止冷凝的水倒流炸裂试管,图中试管口是斜向上的,故 A 错误;石灰石的化学式为 CaCO_3 ,浓氨水与石灰石不反应,因此无法制取氨气,故 B 错误;铜与浓硫酸在加热的条件下可以反应生成二氧化硫,反应方程式为 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$,图中用了酒精灯进行加热,酸也为浓硫酸,故 C 正确;实验室制取乙烯的反应原理为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[170^\circ\text{C}]{\text{浓 H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$,该反应用到的药品有乙醇和浓硫酸,用到的装置为液液加热装置,加入碎瓷片的目的是防止暴沸,乙醇发生消去反应生成乙烯的反应中,温度必须控制在 170°C ,而图中缺少温度计,故 D 错误。
- 2. C** 【解析】含有结晶水的盐,采用蒸发浓缩、冷却结晶从其溶液中得到,直接蒸发结晶容易失去结晶水, A 错误;导管不能插入饱和 Na_2CO_3 溶液液面下,否则易引起倒吸, B 错误;稀硫酸和碳酸钠反应产生二氧化碳,二氧化碳与硅酸钠溶液反应产生硅酸沉淀,根据强制弱原则可知碳酸的酸性比硅酸强, C 正确;可利用单质氧化性强弱比较非金属性强弱,图中碳作还原剂,硅单质作还原产物,碳的还原性大于硅,不能比较非金属性的强弱, D 错误。
- 3. D** 【解析】实验开始时先点燃 A 处的酒精灯,使四氯化碳挥发,排尽系统(装置)中的空气,在加热条件下, B 装置中 TiO_2 和足量 CCl_4 反应生成四氯化钛, C 装置冷却收集产物后蒸馏分离得到产品。在加热条件下, B 装置中 TiO_2 和足量 CCl_4 反应生成四氯化钛和二氧化碳,发生反应 $\text{TiO}_2 + \text{CCl}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$, A 正确;为防止产品 TiCl_4 遇潮湿空气生成杂质,实验开始时先点燃 A 处的酒精灯,使四氯化碳挥发,排尽系统(装置)中的空气,待 C 中烧瓶里有液滴出现时再点燃 B 处的酒精灯, B 正确;球形干燥管中盛装的是碱石灰,防止生成的 TiCl_4 遇到空气中的水潮解变质, C 正确; CCl_4 、 TiCl_4 的熔点相差很大,应该采用蒸馏方法分离, D 错误。
- 4. C** 【解析】菱锰矿主要成分为 MnCO_3 ,含有 FeCO_3 、 CaCO_3 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 ,加入稀硫酸,溶液中含有 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} ,加入 MnO_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,再加入 X 调节 pH 除去 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ,加入草酸使 Ca^{2+} 生成 CaC_2O_4 沉淀,最后电解 MnSO_4 溶液得到 MnO_2 。将菱锰矿粉碎所使用的化学仪器为研钵,坩埚用来灼烧固体物质, A 错误;加入 MnO_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,反应的离子方程式为 $\text{MnO}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$, B 错误;加入碳酸盐可以调节 pH 除去 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ,可以加入 CaCO_3 ,产生的 Ca^{2+} 可以在加入草酸盐后一并除去, C 正确;电解时, Mn^{2+} 在阳极被氧化生成 MnO_2 , D 错误。

5. A 【解析】稀硫酸和锌粒反应会产生氢气,氢气进入③中,使试管内部的气体压强变大,③中的液体会通过导管进入④中。由分析可知,③中浓盐酸会进入④中,浓盐酸与KMnO₄反应会生成氯气,氯气可以使石蕊溶液褪色,用氢氧化钠溶液吸收多余的氯气,A正确;③中浓HNO₃会进入④中,Cu与浓HNO₃反应会生成二氧化氮气体,二氧化氮与FeSO₄溶液反应,会氧化Fe²⁺变为Fe³⁺,溶液呈现棕黄色,不会褪色,且二氧化氮不能用水吸收,会有一氧化氮的生成,应用氢氧化钠溶液吸收尾气,B错误;③中浓H₂SO₄会进入④中,木炭与浓H₂SO₄的反应需要加热,④中试管没有加热,木炭与浓H₂SO₄不发生反应,C错误;③中浓NaOH溶液会进入④中,浓NaOH溶液与NH₄Cl固体混合,可以得到氨气,氨气与少量CuSO₄溶液反应,开始得到蓝色氢氧化铜沉淀,随着氨气的不断通入,最后沉淀会转化为铜氨络离子,铜氨络离子溶液颜色是蓝色,⑤中溶液颜色没有褪去,不符合题意,最后用CCl₄和水除去多余的氨气,还可以防止倒吸现象,D错误。
6. D 【解析】锥形瓶内产生气体,U形管干燥气体,玻璃管发生反应,球形干燥管吸收空气中的水蒸气或吸收产物中的水蒸气或吸收尾气,据此分析。若在④中验证氯气和铁的反应,③的作用是干燥氯气,但是氯气与碱石灰能发生反应,故不能用碱石灰干燥,可以用五氧化二磷干燥,A错误;欲验证H₂能还原CuO,③的作用是干燥氢气,根据实验图示可知③中应为固体干燥剂,不能是浓硫酸,可以用碱石灰、无水氯化钙等固体干燥剂,B错误;若在④中验证氨气能和氧化铁反应,③的作用是干燥氨气,但是不能用无水氯化钙,二者可以发生反应,可以使用碱石灰干燥,C错误;验证CO₂和Na₂O₂反应能生成氧气,在⑤后放置一个带火星的木条,如果木条复燃说明有氧气的生成,D正确。
7. B 【解析】氯气不具有漂白性,次氯酸具有漂白性,氯气遇到水生成次氯酸,所以可以观察到左侧红色布条不褪色,右侧红色布条褪色,A错误;装置乙中分别滴入酚酞、碳酸钠溶液呈红色,碳酸氢钠溶液呈浅红色,说明碳酸钠溶液的碱性强,水解程度大于碳酸氢钠,B正确;Cu与浓硫酸反应制取SO₂需要加热,SO₂遇到紫色石蕊溶液变红,SO₂遇到品红溶液使其褪色,SO₂遇到酸性高锰酸钾溶液使其褪色,说明SO₂具有酸性、漂白性和还原性,C错误;铁丝发生吸氧腐蚀导致试管中压强减小,导管中红墨水液面上升,D错误。
8. A 【解析】葡萄糖含有醛基,在碱性条件下能和新制氢氧化铜发生氧化还原反应生成砖红色沉淀,故能达到实验目的,A符合题意;Na₂SO₃能和BaCl₂反应生成BaSO₃白色沉淀,不能检验是否生成了SO₃²⁻,不能达到实验目的,B不符合题意;次氯酸钠具有强氧化性,不能使用pH试纸测其溶液pH,不能达到实验目的,C不符合题意;实验中挥发的乙醇也能使酸性高锰酸钾溶液褪色,干扰了生成物乙烯的检验,不能达到实验目的,D不符合题意。
9. B 【解析】铁离子能使KSCN溶液变红色,向盛有Fe²⁺溶液的试管中滴加几滴KSCN溶液,振荡,再滴加几滴新制氯水,溶液由无色变为红色,说明生成铁离子,则Fe²⁺具有还原性,探究方案设计正确,A不符合题意;反应后溶液中含有浓硫酸,应该将反应混合物沿器壁慢慢注入水中,探究方案设计错误,B符合题意;向盛有淀粉KI溶液的试管中滴加几滴溴水,振荡,溶液变为蓝色,说明碘离子被氧化为碘单质,Br₂的氧化性比I₂的强,探究方案设计正确,C不符合题意;0.10 mol·L⁻¹ H₃PO₄溶液的pH=3.12,说明磷酸部分电离,为弱电解质,探究方案设计正确,D不符合题意。

提能训练(四)

提能点1

1. (1)分液漏斗 Ca(ClO)₂+4HCl=CaCl₂+2Cl₂↑+2H₂O (2)cdbae (3)①ebcad ②缺少尾气吸收装置
【解析】(1)次氯酸钙中+1的氯元素将盐酸中-1价的氯元素氧化为Cl₂,反应为Ca(ClO)₂+4HCl=CaCl₂+2Cl₂↑+2H₂O。(2)饱和氯化钠溶液除去HCl杂质,浓硫酸干燥氯气,NaOH溶液吸收尾气。(3)首先应检查装置气密性。装置中空气干扰反应,加热前应先通入Cl₂排空气,再加热。反应结束后装置中残留的Cl₂污染环境,需要用N₂将装置中的尾气排尽。正确的顺序为ebcad。无水CaCl₂不能吸收Cl₂,该实验装置缺少尾气处理装置。
2. (1)三颈烧瓶 平衡气压,使浓盐酸易于滴下 (2)10Cl⁻+2MnO₄⁻+16H⁺=5Cl₂↑+2Mn²⁺+8H₂O (3)fghabe (4)过滤 冷水洗涤
【解析】通过D装置利用浓盐酸与次氯酸钙反应制取氯气,用饱和食盐水除去氯气中混有的HCl,然后通入A装置中,氯气与NaOH反应生成NaClO,NaClO再与氰尿酸(C₃H₃N₃O₃)反应生成NaC₃N₃O₃Cl₂,过量的氯气用C中氢氧化钠溶液吸收。

(1)由仪器的构造可知A为三颈烧瓶;导管Y连接分液漏斗和蒸馏烧瓶,可以平衡气压,便于浓盐酸顺利流入蒸馏烧瓶中。

(2)MnO₄⁻具有强氧化性,1 mol MnO₄⁻得5 mol电子生成Mn²⁺,2 mol Cl⁻失2 mol电子生成Cl₂,根据得失电子守恒及元素守恒可得反应的离子方程式为10Cl⁻+2MnO₄⁻+16H⁺=5Cl₂↑+2Mn²⁺+8H₂O。

(3)通过D装置制取氯气,用饱和食盐水除去氯气中的HCl,然后通入A装置中,过量的氯气用C吸收,因此接口顺序为fghabe。

(4)反应结束后,A中浊液先过滤得到NaC₃N₃O₃Cl₂,再结合NaC₃N₃O₃Cl₂难溶于冷水的性质,用冷水洗涤产品。

3.

(1)c d

(2)6NH₃+3CO₂+(x+3)H₂O+2SmCl₃=Sm₂(CO₃)₃·xH₂O↓+6NH₄Cl

(3)调节分液漏斗活塞即K₂,慢慢滴加氨水

【解析】碳酸钙和稀盐酸反应生成二氧化碳气体,反应装置可以选择启普发生器,即装置甲;浓氨水滴在生石灰上可以生成氨气,发生装置选择乙;NH₃和CO₂通入SmCl₃溶液中制备水合碳酸钆[Sm₂(CO₃)₃·xH₂O]。

(1)由分析可知,装置甲生成二氧化碳、装置乙生成氨气,NH₃和CO₂通入SmCl₃溶液中制备Sm₂(CO₃)₃·xH₂O,由于氨气极易溶于水,需要防倒吸装置,故氨气从d管进入,故装置的连接顺序是a→c,d←b。

(2)根据分析可知,NH₃和CO₂通入SmCl₃溶液中制备Sm₂(CO₃)₃·xH₂O,则生成水合碳酸钆的化学方程式为6NH₃+3CO₂+(x+3)H₂O+2SmCl₃=Sm₂(CO₃)₃·xH₂O↓+6NH₄Cl。

(3)若氨气过量,溶液碱性太强会生成副产物Sm(OH)CO₃,减少该副产物生成的操作是调节分液漏斗活塞即K₂,慢慢滴加氨水。

4.

(1)将气体通入品红溶液,溶液褪色,加热恢复原色

(2)d e c b Cu+2H₂SO₄(浓) $\xrightarrow{\Delta}$ CuSO₄+SO₂↑+2H₂O 防止倒吸 (3)铁屑或铁粉 烧杯、漏斗、玻璃棒

(4)酸式

【解析】制备聚铁{[Fe₂(OH)_n(SO₄)_{3-0.5n}]_m}和绿矾(FeSO₄·7H₂O)流程:硫酸厂烧渣与硫酸、氧气反应,得到溶液X和固体W(SiO₂、二氧化硅等);溶液X中加入铁粉生成硫酸亚铁,硫酸亚铁溶液通过蒸发浓缩、冷却结晶、过滤等得到绿矾;将溶液X通过调节pH获得溶液Z,在70~80℃条件下得到聚铁胶体,最后得到聚铁。(1)检验SO₂的一般方法:将气体通入品红溶液中,如果品红褪色,加热后溶液又恢复红色,证明含有SO₂。(2)实验室利用铜与浓硫酸反应制取SO₂气体,该

反应为Cu+2H₂SO₄(浓) $\xrightarrow{\Delta}$ CuSO₄+SO₂↑+2H₂O,收集SO₂前应先干燥然后再收集。由于SO₂的密度比空气大,要从c口进气,SO₂是有毒气体,在排放前要进行尾气处理,然后再进行排放,所以最后进行尾气处理,因为SO₂易与氢氧化钠反应,故D瓶作安全瓶,以防止倒吸现象的发生,故仪器接口顺序为a→d→e→c→b→f。(3)因为在烧渣中加入了硫酸和足量氧气,所以溶液X中含有Fe³⁺,故应先加入过量的铁粉(或铁屑),发生反应:2Fe³⁺+Fe=3Fe²⁺,转化为Fe²⁺,然后过滤除去过量的铁粉或铁屑,得到溶液Y,再经浓缩、结晶等步骤得到绿矾,过滤使用的玻璃仪器有烧杯、漏斗、玻璃棒。(4)KMnO₄溶液具有强的氧化性,会腐蚀碱式滴定管的橡胶管,所以用KMnO₄标准溶液滴定Fe²⁺的溶液时,要使用酸式滴定管盛装。

5.

(1)b→c→f→g→j→i→d→e 红棕色完全消失 (2)干燥气体 平衡气压,避免装置中压强过大

【解析】NOCl可由NO与纯净的Cl₂在常温常压下合成,先在装置甲发生铜与稀硝酸反应生成NO,硝酸具有挥发性,装置甲上部有空气,则产生的NO部分被氧化为NO₂,装置乙的作用为除去气体中的硝酸及NO₂杂质;NOCl遇水易反应,因此要先在装置丁中用浓硫酸干燥NO气体,装置丁除了具有干燥气体的作用,还可以根据气泡快慢调节气体流速,同时平衡气压,避免装置中压强过大;在装置乙中NO与纯净的Cl₂在10℃合成NOCl,为防止NOCl与水反应,再接装置丙,最后连接尾气处理装置戊。

(1)根据上述分析可知导管口连接顺序为a→b→c→f→g→j→i→d→e→h;由于NO是无色气体,而NO与O₂反应产生的NO₂是红棕色气体,因此实验时先打开分液漏斗活塞滴入稀硝酸,当观察到己中红棕色完全消失,说明其中充满了无色NO气体,此时开始向装置中通入Cl₂。(2)装置丁中盛有浓硫酸,其作用:根据气泡快慢来调节气体流速,并且可以干燥NO气体,同时可以平衡气压,避免装置中压强过大。

6.

(1)正四面体 (2)i j f g d e b c h 平衡压强,便于溶液顺利流入蒸馏烧瓶 偏大

(3)CS₂+8Br₂+10H₂O=2H₂SO₄+16HBr+CO₂↑

(4)除去氯气中的 HCl 调节气体流速使气流更平稳 储存未反应完的氯气 (5)蒸馏

【解析】首先利用 A 装置,浓盐酸与重铬酸钾反应制取氯气,氯气中含有 HCl 用 F 中饱和食盐水除去,再经过 D 中浓硫酸干燥氯气,干燥的氯气通入 C 中与 CS₂ 反应生成 CCl₄,挥发出来的 CS₂ 用溴水吸收,未反应的氯气等酸性物质用 E 中氢氧化钠溶液吸收。(1)CCl₄ 与 CH₄ 类似,呈正四面体结构。(2)由上述分析可知仪器的连接顺序为 a→i→j→f→g→d→e→b→c→h, A 装置中导管 k 连接滴液漏斗与蒸馏烧瓶,可保持上下压强始终相同,有利于浓盐酸顺利滴入蒸馏烧瓶中;若改用普通分液漏斗,则滴入的浓盐酸占据蒸馏烧瓶的体积,会增加排出气体的体积。(3)由题意可知 CS₂ 与溴水反应生成硫酸和溴化氢,同时生成二氧化碳,1 mol CS₂ 失去 16 mol 电子,1 mol Br₂ 得 2 mol 电子,根据得失电子守恒得反应:CS₂+8Br₂+10H₂O=2H₂SO₄+16HBr+CO₂↑。(4)实验过程中 F 可除去氯气中的氯化氢气体,同时可以调节气体流速使气流更平稳;当实验结束后关闭 K₁、K₂,此时烧瓶反应生成的氯气可以储存在 F 中,防止污染空气。(5)反应结束后先过滤除去固体,然后利用各物质的沸点差异,利用蒸馏法分离出 CCl₄。

提能点 2

- (1)滴液漏斗 三颈烧瓶 d
(2)反应放热,防止反应过快
(3)反应温度接近水的沸点,油浴更易控温
(4)2MnO₄⁻+5H₂O₂+6H⁺=2Mn²⁺+8H₂O+5O₂↑
(5)取少量洗出液,滴加 BaCl₂ 溶液,没有白色沉淀生成
(6)盐酸中 c(H⁺)=c(Cl⁻)+c(OH⁻),洗出液接近中性时,可认为 Cl⁻ 洗净
【解析】(1)由图中仪器构造可知,a 的仪器名称为滴液漏斗,c 的仪器名称为三颈烧瓶;仪器 b 为球形冷凝管,起冷凝回流作用,为了使冷凝效果更好,冷却水要从 d 口进,e 口出。
(2)反应为放热反应,为控制反应速率,避免反应过于剧烈,需分批缓慢加入 KMnO₄ 粉末并使用冰水浴。
(3)步骤 II 后期反应温度接近水的沸点,故不采用热水浴,而采用油浴。
(4)由滴加 H₂O₂ 溶液后产生的现象可知,加入 H₂O₂ 的目的是除去过量的 KMnO₄,则反应的离子方程式为 2MnO₄⁻+5H₂O₂+6H⁺=2Mn²⁺+8H₂O+5O₂↑。
(5)该实验中为判断洗涤是否完成,可通过检测洗出液中是否存在 SO₄²⁻ 来判断,检测方法是取最后一次洗涤液,滴加 BaCl₂ 溶液,若没有沉淀说明洗涤完成。
(6)步骤 IV 用稀盐酸洗涤沉淀,步骤 V 用蒸馏水洗涤过量的盐酸,盐酸中 c(H⁺)=c(Cl⁻)+c(OH⁻),洗出液接近中性时,可认为 Cl⁻ 洗净。

- (1)①吸收未反应的 NH₃ ②过滤
(2)①量筒 ②HCO₃⁻+OH⁻=CO₃²⁻+H₂O ③关闭活塞 3,打开活塞 2 煤油或苯 ④NaCl;挥发出来的 HCl 没有除去,易和 NaOH 产生 NaCl 杂质
【解析】工业上“侯氏制碱法”是在饱和食盐水中依次通入氨气和二氧化碳,由于氨气在水中的溶解度大,所以先通入氨气,通入足量的氨气后再通入二氧化碳,生成了碳酸氢钠,由于碳酸氢钠的溶解度较小,所以溶液中有碳酸氢钠晶体析出,将碳酸氢钠晶体加热后得碳酸钠。
(1)氨气易挥发,D 装置中稀硫酸的作用是吸收未反应的 NH₃,防止污染。②实验结束后,NaHCO₃ 结晶析出,分离出 NaHCO₃ 晶体的操作是过滤。
(2)①NaOH 与足量 CO₂ 转化为 NaHCO₃ 溶液,NaHCO₃ 转化为碳酸钠发生反应 NaOH+NaHCO₃=Na₂CO₃+H₂O,NaHCO₃~NaOH,所以需要将 NaOH 溶液分为两等份,除图 2 所示装置中的仪器外还必须使用的仪器是量筒。②最后一步氢氧化钠和碳酸氢钠反应生成碳酸钠,反应的离子方程式为 HCO₃⁻+OH⁻=CO₃²⁻+H₂O。③先将足量 CO₂ 通入右侧试管中,制备 NaHCO₃ 溶液,然后再将烧瓶中小试管里的 NaOH 溶液压到右侧试管中与先生成的 NaHCO₃ 发生反应制得 Na₂CO₃。因此操作是先打开活塞 3,关闭活塞 2,再打开活塞 1,一段时间后,关闭活塞 3,打开活塞 2,为防止 CO₂ 溶解于烧瓶中小试管内的 NaOH 溶液,用油封的方法,即 Y 为煤油(或苯)。④图 2 的设计中制 CO₂ 所用的盐酸易挥发,HCl 未除去,与 NaOH 易生成杂质氯化钠。

- (1)酒精灯、三脚架
(2)3MnO₂+6KOH+KClO₃ $\xrightarrow{\Delta}$ 3K₂MnO₄+KCl+3H₂O 防止反应过于剧烈,减少损失
(3)防止生成 KHCO₃ 杂质,提高产品的纯度 B
(4)防止 KMnO₄ 受热分解

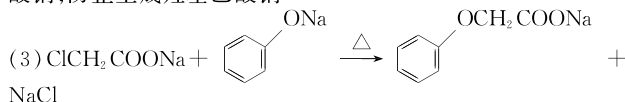
【解析】(1)将固体混合物加热至熔融,除铁坩埚外,需要的仪器有酒精灯、三脚架、泥三角、坩埚钳、铁棒;图中的实验仪器还需要酒精灯、三脚架。

(2)MnO₂ 被氧化成墨绿色的 K₂MnO₄,KClO₃ 被还原成 KCl,反应的化学方程式为 KClO₃+6KOH+3MnO₂ $\xrightarrow{\Delta}$ 3K₂MnO₄+KCl+3H₂O;为使 MnO₂ 充分反应,提高其转化率,并防止反应过于剧烈,同时减少 KClO₃ 分解,加入 MnO₂ 时可分批加入,而不一次性加入。

(3)通入过量的二氧化碳会产生溶解度较小的碳酸氢钾,加热浓缩结晶时碳酸氢钾会和高锰酸钾一起析出,即为防止生成 KHCO₃ 杂质,提高产品的纯度,因此实验中不能通入太多二氧化碳;盐酸、草酸具有还原性,会被高锰酸钾氧化,降低产品的量,故不宜用盐酸、草酸,可以用磷酸。

(4)高锰酸钾晶体受热易分解,水浴加热温度不超过 100℃,高锰酸钾晶体不会分解,故利用水浴加热而不采取直接加热滤液的方法。

- (1)b 冷却面积大,冷凝效果更好 (2)使氯乙酸转化为氯乙酸钠,防止生成羟基乙酸钠



(4)使苯氧乙酸钠转化为苯氧乙酸,以便冷却析出

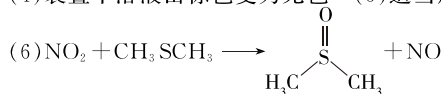
(5)过滤速度更快,沉淀更干燥

(6)除去产品中的有色杂质而脱色

【解析】本实验制备苯氧乙酸,先让氯乙酸与碳酸钠反应生成氯乙酸钠,再让苯酚与氢氧化钠溶液反应生成苯酚钠,沸水浴中加热 30 min,氯乙酸钠与苯酚钠反应生成苯氧乙酸钠,利用酸性强的制备酸性弱的,苯氧乙酸钠与盐酸反应生成苯氧乙酸。(1)冷凝管通入冷却水,为了增强冷凝效果,冷却水下进上出,即冷水由 b 口流进;球形冷凝管比直形冷凝管冷却面积大,冷凝效果好。(2)如果不加入碳酸钠,氯乙酸与 NaOH 溶液生成羟基乙酸钠,发生副反应,因此加入碳酸钠的目的是使氯乙酸转化为氯乙酸钠,防止生成羟基乙酸钠。(3)反应③发生取代反应,其化学方程式为 ClCH₂COONa + C₆H₅ONa $\xrightarrow{\Delta}$ C₆H₅OCH₂COONa + NaCl。(4)利用酸性强的酸制备酸性弱的,结合表中数据,苯氧乙酸不溶于水,因此步骤 IV 中用浓盐酸酸化至 pH 为 3~4 的目的是使苯氧乙酸钠转化为苯氧乙酸,以便冷却析出。(5)采取抽滤的优点是过滤速度更快,沉淀更干燥。(6)活性炭具有吸附性,能吸附有色杂质,因此使用活性炭的目的是除去产品中的有色杂质而脱色。

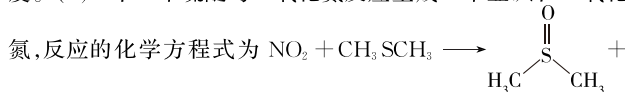
综合提能 (四)

- (1)恒压滴液漏斗 冷凝回流 (2)BD (3)H—O—N=O
(4)装置中溶液由棕色变为无色 (5)适当加热



(7)缺少 NO 尾气处理装置

【解析】A 装置中硫酸和亚硝酸钠反应生成二氧化氮;B 干燥除水;硫酸二甲酯与硫化钠反应生成二甲硫醚,再与 A 中产生的二氧化氮反应得到二甲亚砷。(1)E 的名称是恒压滴液漏斗,保持 A、E 中压强相等;D 是球形冷凝管,作用是冷凝回流。(2)球形干燥管中为固体,B 中的试剂起干燥作用,并且不能与二氧化氮反应,碱石灰可以和二氧化氮反应,二氧化氮不与无水氯化钙和五氧化二磷反应。(3)HNO₂ 的中心原子是 N 原子,为+3 价,形成三个共价键,每个氧原子需要成两个共价键,每个氢原子形成一个共价键,综上所述其结构式为 H—O—N=O。(4)硫酸二甲酯为微棕色油状液体,二甲硫醚是无色挥发性液体,当装置中溶液由棕色变为无色即可说明硫酸二甲酯已经完全转化为二甲硫醚。(5)升高温度反应速度加快,为了让 A 中较快速地产生 NO₂,可以适当提高温度。(6)C 中二甲硫醚与二氧化氮反应生成二甲亚砷和一氧化



氮,反应的化学方程式为 NO₂+CH₃SCH₃→H₃C—S(CH₃)—NO+NO。(7)二甲硫醚与二氧化氮反应生成二甲亚砷和一氧化氮,尾气是一氧化氮,有毒气体需要处理,没有 NO 尾气处理装置。

- (1)KMnO₄、KClO₃ 等 D 装置中的铁粉与水蒸气反应或无水三氯化铁潮解
(2)防止 D 装置中的铁粉与空气中的氧气和水蒸气反应
(3)加热 D 与 E 之间的导管
(4)由于存在反应 Fe³⁺+3SCN⁻=Fe(SCN)₃,加入铜粉,Cu 与 Fe³⁺ 反应消耗 Fe³⁺,也可能生成 CuSCN 消耗 SCN⁻,使上述平衡逆向移动,Fe(SCN)₃ 浓度减小,致红色褪去
(5)①CuCl₂、CuSO₄ ②1:4

【解析】 A 中生成氯气,通过饱和食盐水 B 除去挥发的氯化氢气体后,通过 C 中浓硫酸干燥,进入 D 中和铁生成氯化铁, E 收集产物, F 吸收尾气。

(1) A 为不加热制取氯气装置,则 X 可以为 KMnO_4 、 KClO_3 等;已知无水三氯化铁易潮解,若缺少 C 装置,则铁和水蒸气在高温下反应生成四氧化三铁,且会导致生成的无水三氯化铁潮解。

(2) 整个装置充满黄绿色气体后,才开始加热 D 装置的目的是防止 D 装置中的铁粉与空气中的氧气和水蒸气反应,干扰实验。

(3) 已知无水三氯化铁易升华,故加热 D 与 E 之间的导管,可以除去沉积的 FeCl_3 。

(4) 红色的原因是存在反应 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$, 生成的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 为红色,加入铜粉, Cu 与 Fe^{3+} 反应消耗 Fe^{3+} , 也可能生成 CuSCN 消耗 SCN^- , 使上述平衡逆向移动, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 浓度减小,致红色褪去。

(5) ①已知 CuCl_2 、 CuSCN 是难溶于水的白色固体,加入的稀硝酸具有强氧化性,将 +1 价的铜元素氧化为 +2 价的铜离子,将 -3 价的氮元素氧化为 0 价的氮气,将硫元素氧化为硫酸根离子,铜离子的溶液显蓝色,故实验中蓝色溶液中可能含有的盐为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 CuSO_4 。

②实验中 CuSCN 与过量稀 HNO_3 反应生成白色沉淀 B 的阴离子, B 的阴离子为硫酸根离子,同时生成 N_2 、 NO 和 CO_2 气体; CuSCN 与 HNO_3 反应, CuSCN 中铜元素化合价由 +1 价变为 +2 价、硫元素由 -2 价变为 +6 价、氮元素由 -3 价变为 0 价, HNO_3 中氮元素化合价由 +5 价变为 +2 价,则根据得失电子守恒可知, $\text{CuSCN} \sim 12e^- \sim 4\text{HNO}_3$, 故还原剂与氧化剂的物质的量之比为 1 : 4。

3. (1) 量筒 C

(2) I_2 与碘离子形成 I_3^- , 增大碘单质的溶解度

(3) 防止加碱速率过快,生成的 IO^- 来不及氧化葡萄糖而发生歧化反应,影响实验结果

(4) $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

(5) 最后半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液加入后,溶液由蓝色变为无色,且半分钟内不恢复

(6) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ (7) $3.6(50c_1 - c_2V)$

【解析】 (1) 步骤 I 中配制 I_2 溶液需要的玻璃仪器有烧杯、玻璃棒、胶头滴管、100 mL 容量瓶和量筒。不能用手堵住容量瓶的瓶口,防止污染, A 错误;定容时视线与凹液面相切,且胶头滴管不能伸入瓶中, B 错误;转移时,使用玻璃棒引流, C 正确;摇匀要使用另一只托住瓶底,上下颠倒, D 错误。

(2) I_2 与碘离子形成 I_3^- , 增大碘单质的溶解度,所以步骤 I 中“配制 I_2 溶液”时需要加入 KI。

(3) 已知, IO^- 在碱性条件下易发生歧化反应: $3\text{IO}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{IO}_3^-$, 故步骤 III 中 0.2 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液需要缓慢滴加的目的为防止加碱速率过快,生成的 IO^- 来不及氧化葡萄糖而发生歧化反应,影响实验结果。

(4) 碘离子和碘酸根离子在酸性条件下发生氧化还原反应生成碘单质,步骤 III 中加入盐酸发生反应的离子方程式为 $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(5) 单质碘能使淀粉溶液变蓝色,步骤 III 中“滴定终点”的现象是最后半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液加入后,溶液由蓝色变为无色,且半分钟内不恢复。

(6) 葡萄糖分子中醛基被氧化为羧基得到葡萄糖酸,结构简式为 $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ 。

(7) $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, 根据题干可知,与葡萄糖反应的碘单质为 $25.00 \times 10^{-3} \times c_1 \text{ mol} - \frac{1}{2} \times V \times 10^{-3} \times c_2 \text{ mol}$; 根据 $\text{I}_2 + 2\text{OH}^- = \text{IO}^- + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{IO}^- + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖) $= \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ (葡萄糖酸) + I^- 可知,样品中葡萄糖的含量为

$$\frac{(25.00 \times 10^{-3} \times c_1 - \frac{1}{2} \times V \times 10^{-3} \times c_2) \text{ mol} \times 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{25.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 3.6(50c_1 - c_2V) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}。$$

4. (1) 恒压滴液漏斗 (2) 防止反应过于剧烈

(3) 不再产生红棕色气体 (4) 趁热过滤 冷水

(5) ① ABC ② 73.00

(6) 没有尾气处理装置,会造成污染

【解析】 三颈烧瓶中加入硝酸并加热到 80 $^{\circ}\text{C}$, 在 85 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 下,边搅拌边滴加环己醇与热的硝酸反应,把环己醇氧化为己二酸,为充分提高原料利用率,还需要冷凝回流。由于硝酸被

还原为二氧化氮、一氧化氮,因此实验装置缺少尾气处理装置。

(1) 根据构造,仪器 a 的名称是恒压滴液漏斗。

(2) 醇羟基容易被氧化,硝酸具有强氧化性,则反应中需边搅拌边逐滴滴加环己醇的原因是防止反应过于剧烈。

(3) 硝酸会被还原为红棕色的二氧化氮气体,则判断反应结束的标志是不再产生红棕色气体。

(4) 由表知,己二酸的溶解度随温度升高明显增大,接近 100 $^{\circ}\text{C}$ 时急剧增大,则用重结晶法提纯己二酸时采用冷却结晶,步骤如下:把粗产品配成热的浓溶液 $\rightarrow$ 加入活性炭脱色 $\rightarrow$ 趁热过滤 $\rightarrow$ 冷却至室温,过滤 $\rightarrow$ 用冷水洗涤晶体 $\rightarrow$ 干燥。上述步骤中,活性炭可吸附有色杂质,经过趁热过滤得到热的己二酸和溶液,冷却结晶、过滤、洗涤、干燥即可得到己二酸晶体,由于己二酸在水中的溶解度随温度明显增大、易溶于乙醇,因此应用冷水洗涤,不能用热水和乙醇。

(5) ①将己二酸样品配制成 100 mL 溶液,定容时仰视,则溶液体积偏大,己二酸浓度偏小,测定结果偏小, A 正确;滴定时,未润洗碱式滴定管,导致标准溶液被稀释,标准溶液体积偏大,则测定结果偏大, B 正确;为防止过量,接近滴定终点时,应轻轻挤压碱式滴定管中的玻璃球,改为加入半滴标准溶液,直至溶液变为粉红色,且半分钟内不变色, C 正确;若滴定前滴定管尖嘴部分气泡未赶走,滴定后气泡消失,则气泡的体积也作为标准溶液的一部分体积,导致标准溶液体积数值偏大,则测定结果偏大, D 不正确。②将 1.000 g 己二酸样品配制成 100 mL 溶液,每次取 20.00 mL 试样溶液于锥形瓶中,滴入几滴酚酞溶液,用 0.100 0 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至终点,平均消耗 NaOH 溶液 20.00 mL (己二酸被完全中和),由于己二酸为二元羧酸,则 20.00 mL 试样溶液中所含己二酸的物质的量浓度为 $\frac{0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ mL}}{2 \times 20.00 \text{ mL}} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则己二酸的纯度为

$$\frac{0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 100.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 146 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.000 \text{ g}} \times 100\% = 73.00\%。$$

(6) 本实验装置存在的一处明显不足为没有尾气处理装置,会造成污染。

5. (1) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 将部分 NO 转化为 NO_2

(2) 三颈烧瓶(或三口烧瓶) 1.5 (3) 吸收尾气 防倒吸

(4) 乙 产品可能混有 NO_3^- 或酸性条件下氧气可氧化 I^-

$5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$

(5) 99.8%

【解析】 A 中铜与稀硝酸反应制取 NO, B 中应间断性通入适量的 O_2 , 其目的是将部分 NO 转化为 NO_2 , C 中发生反应 $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$, $2\text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{CO}_2$, D 中吸收尾气。(1) 利用饱和 NH_4Cl 溶液和饱和 NaNO_2 溶液在加热条件下反应可制得 N_2 , 同时生成氯化钠和水,反应的化学方程式为 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。实验时,应间断性通入适量的 O_2 , 其目的是将部分 NO 转化为 NO_2 。(2) 装置 C 中盛装饱和 Na_2CO_3 溶液的仪器的名称是三颈烧瓶(或三口烧瓶); NO 不能单独被纯碱溶液吸收,为了使 NO 完全被碱液吸收且产品纯度高,根据已知反应, N 与 O 原子个数比为 2 : 3, $x = 1.5$ 。(3) 装置 D 的作用是吸收尾气,采用“倒置漏斗”措施的目的是防倒吸。(4) 实验甲, NaNO_2 是强碱弱酸盐,水解后溶液呈碱性,甲正确;实验丙, NO_2^- 具有还原性,酸性 KMnO_4 溶液具有强氧化性,振荡,酸性 KMnO_4 溶液褪色,发生氧化还原反应,丙正确;实验乙的结论不可靠,理由是产品中可能混有 NO_3^- , 在酸性条件下, NO_3^- 具有氧化性,也可能是在酸性条件下,空气中的氧气氧化了 I^- 。经实验测得实验丙反应后的溶液中氮元素仅以 NO_3^- 的形式存在,酸性 KMnO_4 溶液与 NO_2^- 反应生成 Mn^{2+} 、 NO_3^- , 离子方程式为 $5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(5) 取 0.001 g NaNO_2 样品溶于蒸馏水配成 1000 mL 稀溶液,浓度为 1.000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 取 4.00 mL 该稀溶液测得吸光度为 2.700 0, 对比标准曲线数据可知,亚硝酸钠的浓度为 $\frac{2.700 \text{ 0}}{2.704 \text{ 5}} \times \frac{4 \mu\text{g}}{4 \text{ mL}} \approx 0.998 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 该亚硝酸钠产品纯度为 $\frac{0.998 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}}{1.000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}} \times 100\% = 99.8\%。$