



专题一 化学语言与概念

基础小专题 1 规范使用化学用语

【经典真题·明考向】

例 1 B 【解析】氯元素为第ⅦA族元素,Cl原子最外层电子数为7,两个Cl原子之间共用1对电子形成Cl₂,电子式表示Cl₂

的形成过程为: $\cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot \longrightarrow :\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:$,故A正确;

亚铜氨中铜元素的化合价为+1价,而[Cu(NH₃)₂]²⁺中铜元素为+2价,亚铜氨溶液除去合成氨原料气中的CO,原理为[Cu(NH₃)₂]⁺+CO+NH₃⇌[Cu(NH₃)₃CO]⁺,故B错误;p-pπ键是由两个原子的p轨道“肩并肩”重叠形成的,

故C正确;H₂N--NH₂的氨基和

HOOC--COOH的羧基发生缩聚反应生成高聚物

和水,反应的化学方程式正确,故D正确。

例 2 D 【解析】钾原子失去电子,硫原子得到电子形成硫化钾,硫化钾为离子化合物,用电子式表示K₂S的形成:

$\text{K}^+ \times \ddot{\text{S}}^{2-} \times \text{K}^+ \longrightarrow \text{K}^+ [\ddot{\text{S}}]^{2-} \text{K}^+$,A正确;氢氧化铝为两性氢氧化物,可以和强碱反应生成四羟基合铝酸根离子,离子方程式为Al(OH)₃+OH⁻=[Al(OH)₄]⁻,B正确;H的s能级为球形,两个氢原子形成氢分子时,是两个s能级的原子轨道相互靠近,形成新的原子轨道,C正确;尿素与甲醛制备线型脲

醛树脂的化学方程式为 $n \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 +$

$2n \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{H}-\text{OCH}_2\text{NHCNHCH}_2\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$,D错误。

例 3 C 【解析】NaOH由Na⁺和OH⁻构成,电子式为

$\text{Na}^+ [\ddot{\text{O}}:\text{H}]^-$,故A正确;异丙基的结构简式为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$,故B正确;Na⁺的半径比Cl⁻小,水分子中正

电中心与负电中心不重合,电荷分布情况如图:,水分

子在Cl⁻周围分布时,呈正电性的H朝向Cl⁻,水分子在Na⁺周围分布时,呈负电性的O朝向Na⁺,故C错误;Cl₂分子中

的共价键是由2个氯原子各提供1个未成对电子的3p原子轨道重叠形成的p-pσ键,形成过程正确,故D正确。

例 4 A 【解析】 含有的官能团为羟基,甲基与羟基相

邻,系统命名为2-甲基苯酚,故A正确;O₃中心O原子的价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 2}{2} = 3$,采取sp²杂化,有1个孤电子对,O₃

为V形分子,球棍模型为,故B错误;K能层只有1

个能级即1s,不存在1p能级,故C错误;p-pπ键是由两个原子的p轨道“肩并肩”重叠形成的,示意图为

,故D错误。

【最新模拟·精准练】

1. B 【解析】将少量SO₂通入Ca(ClO)₂溶液中,二氧化硫被氧化生成硫酸钙,还有次氯酸生成,离子方程式为3ClO⁻+SO₂+Ca²⁺+H₂O=CaSO₄↓+2HClO+Cl⁻,A错误;

Cu²⁺的结构示意图为,B正确;Cl₂分子中化学

键为p-pσ键,其电子云轮廓图为,C错误;CaO₂

的电子式为Ca²⁺[$\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:$]²⁻,D错误。

2. B 【解析】四氟合硼离子是含有共价键的阴离子,电子式为

$[\text{F}:\ddot{\text{B}}:\text{F}:\text{F}:\text{F}]^-$,故A错误;次氯酸分子的结构式为

H—O—Cl,分子的空间结构为V形,空间填充模型为

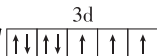
,故B正确;四水合铜离子的中心离子为具有空轨道

的铜离子,水分子中具有孤电子对的氧原子与铜离子形成配

位键,结构为,故C错误;石墨烯分子中含

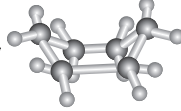
有大π键,碳原子的杂化方式为sp²杂化,不是sp³杂化,故D错误。

3. C 【解析】SiO₂为共价晶体,不存在单个分子,无分子式,A

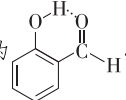
错误;HClO的电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$,B错误; PCl_3 分子中心P原子的价层电子对数为4,孤电子对数为1,其价层电子对互斥模型为 ,C正确;基态 Co^{2+} 的价层电子排布为 $3d^7$,故其价层电子轨道表示式为 ,D错误。

4. C 【解析】苯分子中碳原子的杂化方式为 sp^2 杂化,分子中

含有 σ 键和大 π 键,分子中 σ 键示意图为 ,A正确;环己烷分子存在船式结构和椅式结构,其中结构不稳定的船式

结构为 ,B正确;乙二酸二乙酯的结构简式

为 $\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$,C错误;邻羟基苯甲醛能形成分子内

氢键,表示氢键的示意图为 ,D正确。

基础小专题2 STSE与传统文化中的化学价值

角度一 化学与STSE

【经典真题·明考向】

例1 D 【解析】理想的新能源应具有资源丰富、可再生、无污染等特点,故A正确;氢氧燃料电池利用原电池将化学能转化为电能,对氢气与氧气反应释放的能量进行利用,减小了直接燃烧的热量散失,产物无污染,故具有能量转化率高、清洁等优点,B正确;脱嵌是锂从电极材料中出来的过程,放电时,负极材料产生锂离子, $\text{Li}-\text{e}^-=\text{Li}^+$,则锂离子在负极脱嵌,充电时,阴极反应为 $\text{Li}^++\text{e}^-=\text{Li}$,锂离子在阳极脱嵌,C正确;太阳能电池是一种将太阳能转化为电能的装置,D错误。

例2 B 【解析】过氧碳酸钠中有两个O原子为-1价,易得到电子变成-2价O,因此过氧碳酸钠具有强氧化性,可以漂白衣物,A正确;酒曲上生长有大量微生物,微生物可以分泌多种酶进而将谷物中的淀粉、蛋白质等转变成糖、氨基酸,糖分在酵母菌的酶的作用下,分解成乙醇,即酒精,因此,米饭需晾凉,米饭过热会使微生物失活,B错误;柠檬酸的酸性强于碳酸,可以将水垢中的碳酸钙转化为可溶性的钙离子,用于除水垢,C正确;油脂可以在碱性条件下水解成可溶于水的甘油和高级脂肪酸盐,故碱液用于清洗油污,D正确。

例3 B 【解析】线型聚乙烯塑料具有热塑性,受热易软化,A正确;聚四氟乙烯由四氟乙烯加聚合成,具有一定的热稳定性,受热不易分解,B错误;尼龙66即聚己二酰己二胺,由己二酸和己二胺缩聚合成,强度高、韧性好,C正确;聚甲基丙烯酸酯由甲基丙烯酸酯加聚合成,又名有机玻璃,其透明度高,D正确。

例4 C 【解析】破冰过程无新物质生成,是物理变化,A错误;天然气液化的过程是气态变为液态,是物理变化,无新的化学键形成,B错误;燃烧放热,存在化学能转化为热能,C正确;水是共价化合物,每个H原子都与O原子共用一对电子,O原子还有两个孤电子对, H_2O 的电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$,D错误。

【最新模拟·精准练】

1. B 【解析】糯米酿酒涉及淀粉转化为葡萄糖、再转化为酒精的过程,发生化学变化,A不选;卤水点豆腐涉及胶体的聚沉,为物理变化,B选;纯碱去油污涉及纯碱水解生成氢氧化钠,然后和油污反应生成盐的过程,发生化学变化,C不选;秸秆沤肥涉及秸秆里的有机物在微生物的作用下形成废料,生成新物质,发生化学变化,D不选。

2. 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。

3. B 【解析】一般合金的熔点比它的各成分金属的熔点低,硬度大于其成分金属,A错误;有机高分子材料又称聚合物或高聚物材料,是一类由一种或几种分子或分子团(结构单元或单体)以共价键结合成具有多个重复单元的大分子,棉纤维、涤纶、尼龙等均属于有机高分子材料,B正确;电子芯片的主要材料为单质硅,C错误;太阳能电池工作时,将光能转化为电能,D错误。

4. D 【解析】熟石膏的主要成分是 $2\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$,A错误;聚丙烯中不含碳碳双键,不可使酸性高锰酸钾溶液褪色,B错误;酒精能使蛋白质变性,生活中常用体积分数为75%的酒精溶液消毒,C错误;烷基磷酸根离子等表面活性剂同时具有亲水基团和疏水基团,可用于除去油污,D正确。

角度二 化学与传统文化

【经典真题·明考向】

例1 C 【解析】松木在窑中不完全燃烧会生成碳单质,可以用来制造墨块,A正确;黏土在高温中烧结,会发生一系列的化学反应,此过程有新化学键的形成,B正确;草木灰主要成分为碳酸钾,浸泡的水呈碱性,用于分离树皮等原料中的胶质,草木灰水浸树皮,不能促进纤维素溶解,C错误;中国古代黑火药是由硫黄、硝石、木炭混合而成的,在点燃时发生剧烈的氧化还原反应,反应方程式为 $\text{S}+2\text{KNO}_3+3\text{C}\xrightarrow{\text{点燃}}\text{K}_2\text{S}+3\text{CO}_2\uparrow+\text{N}_2\uparrow$,D正确。

例2 D 【解析】青铜铺首是青铜器,青铜的主要成分是铜锡合金,A正确;透雕白玉璧是玉石,玉石的主要成分是硅酸盐,B正确;石质浮雕是汉白玉,汉白玉的主要成分是碳酸钙,C正确;青花釉里红瓷盖罐是陶瓷,陶瓷的主要成分是硅酸盐,D

错误。

例3 A 【解析】金代六曲葵花鎏金银盏属于金属材料；北燕鸭形玻璃注是玻璃制品，属于硅酸盐材料；汉代白玉耳杯是玉，属于硅酸盐材料；新石器时代彩绘几何纹双腹陶罐是陶器，属于硅酸盐材料；综上，A选项材质与其他三项材质不同，不能归为一类。

例4 C 【解析】“四羊方尊”为青铜器，主要材质为铜锡合金，A正确；竹木简牍由竹子、木头等原料制成，竹子、木头的主要成分为纤维素，B正确；蔡伦用碱液制浆法造纸，将原料放在碱液中蒸煮，发生反应使原有的粗浆纤维变成细浆，该过程涉及化学变化，C错误；陶瓷是以黏土（主要成分为含水的铝硅酸盐）为主要原料，在高温下烧结而成的，D正确。

【最新模拟·精准练】

1. C 【解析】研制可降解塑料，可以有效降低普通塑料在土壤中的残留，从而控制白色污染产生，故A正确；研发新能源汽车，可替代燃油车的使用，从而降低燃油消耗，故B正确；天然纤维难以满足人类对材料的需求，合成材料的合理使用可以弥补天然材料的不足，故C错误；生物农药的开发与使用，可减少农作物中农药的残留，故D正确。

2. A 【解析】煅烧绿矾得到红色的氧化铁，铁的化合价发生变化，A涉及氧化还原反应；将碳酸钙高温煅烧得到氧化钙和二氧化碳，该过程中没有元素化合价发生变化，B没有涉及氧化还原反应；涉及烟、雾、分子运动等，C没有涉及氧化还原反应；金在自然界可以游离态存在，淘金过程是物理变化，D没有涉及氧化还原反应。

3. C 【解析】“菖蒲”中含有纤维素等，为天然有机高分子，A正确；“去滓”指除去不溶性杂质，涉及的操作为过滤，B正确；“细剉”涉及的操作为研磨；“以水四石煮取一石六斗”，为溶解、蒸发操作；“去滓”，指除去不溶性杂质，涉及的操作为过滤，C错误；酿制“米酒”的过程中发生了水解反应生成葡萄糖，葡萄糖在酒化酶的作用下生成乙醇的化学反应，D正确。

基础小专题3 N_A 的综合应用

【经典真题·明考向】

例1 A 【解析】44 g(即1 mol) CO_2 中 σ 键的数目为 $2N_A$ ，A正确； KO_2 由 K^+ 和 O_2^- 构成，1 mol KO_2 晶体中离子的数目为 $2N_A$ ，B错误； CO_3^{2-} 在水溶液中会发生水解： $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ，故1 L 1 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ K_2CO_3 溶液中 CO_3^{2-} 的数目小于 N_A ，C错误；该反应中 KO_2 的部分氧元素化合价由-0.5价升至0价，部分氧元素化合价由-0.5价降至-2价，则每4 mol KO_2 参加反应时转移3 mol电子，生成3 mol O_2 ，所以该反应每转移1 mol电子生成 O_2 的数目为 N_A ，D错误。

例2 D 【解析】标准状况下 SO_2 为气体，11.2 L SO_2 为0.5 mol，其含有1.5 mol原子，原子数为 $1.5N_A$ ，A错误； SO_3^{2-} 为弱酸阴离子，其在水中易发生水解，因此，100 mL 0.1 mol $\cdot \text{L}^{-1}$

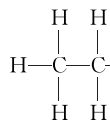
Na_2SO_3 溶液中 SO_3^{2-} 数目小于 $0.01N_A$ ，B错误；反应①的方程式为 $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，每生成3 mol S时消耗2 mol H_2S ，当消耗3.4 g即0.1 mol H_2S 时，可以生成0.15 mol S，生成物中硫原子数目为 $0.15N_A$ ，C错误；反应②的离子方程式为 $3\text{S} + 6\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{SO}_3^{2-} + 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ ，还原产物为 S^{2-} ，每生成2 mol S^{2-} 共转移4 mol电子，因此，每生成1 mol S^{2-} ，转移2 mol电子，数目为 $2N_A$ ，D正确。

例3 B 【解析】 $\text{pH}=2$ 即 $c(\text{H}^+) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故1 L $\text{pH}=2$ 的 HCl 溶液中含 H^+ 的数目为 $10^{-2}N_A$ ，A错误； $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ 中H的化合价由-1价和+1价归中到0价，转移1个电子，故生成1 mol H_2 ，转移 N_A 个电子，B正确；6号元素为碳元素，碳原子的质子数为6，但中子数却不一定是6，故1 mol 6号元素的原子一定含有 $6N_A$ 个质子，中子数不一定为 $6N_A$ ，C错误；通式 C_nH_{2n} 的有机物可能是单烯烃，也可能是环烷烃，为环烷烃时不含双键，D错误。

例4 A 【解析】标准状况下，2.24 L NO 和 N_2O 混合气体的总物质的量为0.1 mol，氧原子数为 $0.1N_A$ ，故A正确； HNO_2 为弱酸， NO_2^- 水解可生成 HNO_2 ，1 L 0.1 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_2 溶液中， NO_2^- 的数目小于 $0.1N_A$ ，故B错误； NH_2OH 完全转化为 NO_2^- 时，氮元素化合价由-1价上升到+3价，3.3 g NH_2OH 的物质的量为0.1 mol，转移的电子数为 $0.4N_A$ ，故C错误；2.8 g N_2 的物质的量为0.1 mol，N的价电子数等于最外层电子数，即为5，2.8 g N_2 含有的价电子总数为 N_A ，故D错误。

【最新模拟·精准练】

1. C 【解析】Pb是第ⅣA族元素，价电子数为4，故1 mol Pb含有的价电子数目为 $4N_A$ ，A正确； $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 的结构式为



，因此1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 中所含共价键的数目为

$7N_A$ ，B正确；乙基中碳原子的价层电子对数都为4，采取 sp^3 杂化，而Pb与4个乙基中的碳原子分别形成1个配位键，即Pb也采取 sp^3 杂化，故1 mol $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ 中 sp^3 杂化的原子数目为 $9N_A$ ，C错误； $4\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + 4\text{Na} + \text{Pb} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb} + 4\text{NaCl}$ 中，Na失去电子生成 Na^+ ，Pb元素化合价由0价升高至+4价，因此每消耗4 mol Na，反应中共转移8 mol电子，2.3 g Na的物质的量为0.1 mol，则转移的电子数目为 $0.2N_A$ ，D正确。

2. B 【解析】 Na_2O_2 固体与 H_2O 反应时， Na_2O_2 发生“歧化反应”，氧元素化合价由-1价变成0价和-2价，则0.1 mol Na_2O_2 反应转移 $0.1N_A$ 个电子，A错误；在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中，每个 NH_3 分子内含有3个 σ 键，N原子与 Cu^{2+} 各形成1个配位键，配位键也属于 σ 键，则1个 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中含有16个 σ 键，故1 mol $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 含有 σ 键的数目为 $16N_A$ ，B正确； $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 酸性溶液中，存在平衡 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$

$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, 则 1 L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 酸性溶液中所含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的数目小于 $0.1N_A$, C 错误; 题目未指明 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 溶液的体积, 无法求出含有 Cl^- 的数目, D 错误。

3. D 【解析】溶液只有浓度没有体积, 不能求 H^+ 的数目, A 错误; 没有给出气体所处的条件, 无法计算 H_2S 的物质的量, B 错误; 2 mol SO_2 与 1 mol O_2 不能完全反应, 反应后转移的电子数不等于 $4N_A$, C 错误; 1 mol NaHSO_4 晶体中含有 1 mol 钠离子和 1 mol 硫酸氢根离子, 则晶体中含有的阳离子总数为 N_A , D 正确。

基础小专题 4 反应方程式的正误判断

【经典真题·明考向】

例 1 A 【解析】过量 SO_2 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液反应, 产生的淡黄色沉淀是 S, 还生成 NaHSO_3 , SO_2 过量时不能生成 Na_2SO_3 , 因此, 总反应的化学方程式为 $5\text{SO}_2 + 2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{S} \downarrow + 4\text{NaHSO}_3$, A 错误; 过量 SO_2 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液反应, 生成 FeCl_2 、 H_2SO_4 、 HCl , 总反应的化学方程式为 $2\text{FeCl}_3 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$, B 正确; 过量 SO_2 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 溶液反应, 生成的白色沉淀是 CuCl , 总反应的化学方程式为 $\text{SO}_2 + 2\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CuCl} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$, C 正确; Na_2CO_3 水解使溶液显碱性, 其水溶液能使酚酞变红, 过量 SO_2 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液反应, 生成 CO_2 、 NaHSO_3 , NaHSO_3 溶液显酸性, 因此, 溶液由红色变无色, 总反应的化学方程式为 $2\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NaHSO}_3$, D 正确。

例 2 D 【解析】氯气氧化苦卤得到溴单质, 发生置换反应, A 正确; 酸性条件下, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 可以将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 自身被还原为 Cr^{3+} , B 正确; SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 反应生成难溶于水、酸的 BaSO_4 沉淀, 可以阻止 Ba^{2+} 被人体吸收, C 正确; Na_2CO_3 与 CaSO_4 反应属于沉淀的转化, CaSO_4 不能拆写成离子形式, D 错误。

例 3 D 【解析】 H_2S 在离子方程式中应保留化学式, 正确的离子方程式为 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$, A 项错误; 酸性条件下 NO_3^- 会将 H_2SO_3 氧化成 H_2SO_4 , Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成 BaSO_4 沉淀, 滴加少量 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液时的离子方程式为 $\text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NO} \uparrow + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$, 滴加足量 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液时的离子方程式为 $3\text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow 3\text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$, B 项错误; 电离平衡常数: $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) > K_a(\text{HClO}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, Cl_2 与水反应生成的 HClO 与 NaHCO_3 不反应, 正确的离子方程式为 $\text{Cl}_2 + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{HClO} + \text{CO}_2$, C 项错误; Cu 与 FeCl_3 溶液反应生成 CuCl_2 、 FeCl_2 , 反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$, D 项正确。

【最新模拟·精准练】

1. A 【解析】用 Na_2SO_3 溶液吸收少量 Cl_2 , 反应生成亚硫酸氢钠、氯化钠和硫酸钠, 离子方程式为 $3\text{SO}_3^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HSO}_3^- + 2\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$, A 正确; 用铜电极电解饱和食盐水, 阳极发生氧化反应, 铜失去电子, 电解反应为 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2 \uparrow + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$, B 错误; 白色固体 AgCl 加入氨水中, AgCl 是固体不能拆, 离子方程式为 $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$, C 错误; 向 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中滴入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液, 使 SO_4^{2-} 反应完全, 离子方程式为 $2\text{Ba}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + \text{Al}^{3+} + \text{NH}_4^+ \longrightarrow 2\text{BaSO}_4 \downarrow + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, D 错误。
2. C 【解析】红热的铁可以与水蒸气发生反应生成 Fe_3O_4 和 H_2 , 化学方程式为 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{高温}} 4\text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$, C 错误。
3. C 【解析】浓盐酸与 MnO_2 反应制取少量氯气, 反应的离子方程式为 $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \xrightarrow{\Delta} \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow$, A 错误; 加入过量的 NH_4HSO_4 溶液, H^+ 优先和 OH^- 反应, 反应的离子方程式为 $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, B 错误; $0.1 \text{ mol} [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 和 0.28 mol H^+ 反应, 生成 $0.04 \text{ mol Al}(\text{OH})_3$ 和 0.06 mol Al^{3+} , 反应的离子方程式为 $5[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 14\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Al}^{3+} + 14\text{H}_2\text{O}$, C 正确; 还原性: $\text{I}^- > \text{Fe}^{2+}$, Cl_2 先氧化 I^- , 后氧化 Fe^{2+} , 反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{I}^- + 3\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{Cl}^- + 2\text{I}_2$, D 错误。

基础小专题 5 氧化还原反应规律及应用

【经典真题·明考向】

例 1 C 【解析】由题中信息可知, 利用 CH_3OH 可将废水中的 NO_3^- 转化为对环境无害的物质 X 后排放, 则 X 表示 N_2 , NO_2 是大气污染物, A 不正确; C 元素的化合价由 CH_3OH 中的 -2 价升高到 CO_2 中的 $+4$ 价, CH_3OH 是该反应的还原剂, O_3 有强氧化性, 通常不能用作还原剂, 故不可用 O_3 替换 CH_3OH , B 不正确; 该反应中, 还原剂 CH_3OH 中 C 元素的化合价由 -2 价升高到 $+4$ 价, 氧化剂 NO_3^- 中 N 元素的化合价由 $+5$ 价降低到 0 价, 由得失电子守恒可知, 氧化剂与还原剂的物质的量之比为 $6:5$, C 正确; CH_3OH 中 C 元素的化合价由 -2 价升高到 $+4$ 价, 升高 6 价, 若生成标准状况下的 CO_2 气体 11.2 L , 即生成 0.5 mol CO_2 , 反应转移的电子数为 $0.5N_A \times 6 = 3N_A$, D 不正确。

例 2 C 【解析】结合图像, 开始一段时间(大约 13 min 前)随着时间的推移 $\text{Mn}(\text{VII})$ 浓度减小直至为 0 , $\text{Mn}(\text{III})$ 浓度增大直至达到最大值, $\text{Mn}(\text{IV})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度变化不大, 此时间段主要生成 $\text{Mn}(\text{III})$, 同时先生成少量 $\text{Mn}(\text{IV})$ 后 $\text{Mn}(\text{IV})$ 被消耗; 后来(大约 13 min 后)随着时间的推移 $\text{Mn}(\text{III})$ 浓度减少, $\text{Mn}(\text{II})$ 的浓度增大, 据此作答。由图像可知, 随着时间的推移 $\text{Mn}(\text{III})$ 的浓度先增大后减小, 说明开始反应生成 $\text{Mn}(\text{III})$,

后 Mn(III) 被消耗生成 Mn(II) , Mn(III) 能氧化 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, A 项错误; 随着反应物浓度的减小, 到大约 13 min 时开始生成 Mn(II) , Mn(II) 对反应起催化作用, 13 min 后反应速率会增大, B 项错误; 由图像可知, Mn(VII) 的浓度为 0 后才开始生成 Mn(II) , 该条件下 Mn(II) 和 Mn(VII) 不能大量共存, C 项正确; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为弱酸, 在离子方程式中应以化学式形式书写, 总反应为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$, D 项错误。

例 3 D 【解析】 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的中心 S 原子的价层电子对数为 4, 无孤电子对, 但形成的 4 个 σ 键的键长不一样, 故其空间结构不是正四面体形, A 错误; As_2S_3 中 As 的化合价为 +3 价, 反应 I 产物 As_2O_3 中 As 的化合价为 +3 价, 故该过程中 As 没有被氧化, B 错误; 根据题给信息可知, 反应 I 的化学方程式为 $2\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{紫外光}} 2\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 反应 II 的化学方程式为 $\text{As}_2\text{S}_3 + 7\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{自然光}} 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$, 则反应 I 和 II 中, 参加反应的 $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})}$: I > II, C 错误; 由 C 项反应 I 和 II 的化学方程式可知, 反应 I 中: $2\text{As}_2\text{S}_3 \sim 24\text{e}^-$, 反应 II 中: $\text{As}_2\text{S}_3 \sim 28\text{e}^-$, 则反应 I 和 II 中, 氧化 1 mol As_2S_3 转移的电子数之比为 3 : 7, D 正确。

【最新模拟·精准练】

- B** 【解析】该反应中 CO_2 为氧化产物, K_2S 、 N_2 为还原产物, 氧化产物与还原产物的物质的量之比为 3 : 2, A 错误; 每生成 1 mol N_2 , 生成 1 mol K_2S , 硫得到 2 mol 电子, 被 S 氧化的 C 的物质的量为 0.5 mol, B 正确; 火药中的 Li_2CO_3 、 NaNO_3 不稳定, 受热易分解, 参与化学反应, C 错误; 燃放烟花产生大量有毒烟尘, 污染环境, D 错误。
- A** 【解析】由题干反应历程图可知, 步骤 1 中反应为 $\text{W}^{6+}\text{O} \cdots \text{H} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{W}^{6+}\text{O} + \text{Ce}^{3+} + \text{HONO}$, 反应中氧化剂为 $\text{Ce}^{4+}\text{O} \cdots \text{H}$, 还原剂为 NO , 故二者的物质的量之比为 1 : 1, A 正确; 步骤 1 为 +4 价的 Ce 氧化 NO, 说明 CeO_2 的氧化性强于 NO, 步骤 2 为 O_2 将 +3 价的 Ce 氧化为 +4 价的 Ce, 说明 O_2 的氧化性强于 CeO_2 , 故氧化性强弱顺序: $\text{O}_2 > \text{CeO}_2 > \text{NO}$, B 错误; 题干未提供 O_2 所处的状况, 故无法计算 O_2 的体积, C 错误; 该转化的总反应方程式为 $4\text{NH}_3 + \text{O}_2 + 4\text{NO} \rightleftharpoons 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, D 错误。
- C** 【解析】“反应”中 $\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2$, 发生还原反应, 推测试剂 X 作还原剂, 表现出还原性, A 正确; 若试剂 X 是葡萄糖, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 6\text{CO}_2 \sim 24\text{e}^-$ 、 $\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 \sim \text{e}^-$, 则消耗 0.1 mol 葡萄糖时, 转移 2.4 mol 电子, 根据得失电子守恒推测, 生成 2.4 mol ClO_2 , B 正确; “制备”过程中, $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{KClO}_2$, 发生还原反应, 则 H_2O_2 是还原剂, ClO_2 是氧化剂, H_2O_2 被氧化所得氧化产物是 O_2 , C 错误; 在碱性介质下, ClO_2^- 可将 MnO_2 氧化为 MnO_4^- , 推测氧化剂 (ClO_2^-) 的氧化性强于氧化产物 (MnO_4^-) 的氧化性, D 正确。

能力小专题 6 陌生氧化还原反应方程式

书写与氧化还原滴定计算

角度一 陌生氧化还原反应方程式书写

【经典真题·明考向】

例 1 (1) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ O_2 H^+ 增强了 H_2O_2 的氧化能力

(2) $\text{SiHCl}_3 + 5\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

【解析】(1) 根据②的实验现象, 铜片溶解, 溶液变蓝, 可知在酸性条件下铜和过氧化氢发生反应, 生成铜离子, 离子方程式为 $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$; Cu^{2+} 可以催化过氧化氢分解生成氧气, 则产生的气体为 O_2 ; 在铜和过氧化氢的反应过程中, 氢元素的化合价没有发生变化, H^+ 既不是氧化剂, 又不是还原剂。对比实验①和②可知, H^+ 增强了 H_2O_2 的氧化能力。

(2) 已知电负性 $\text{Cl} > \text{H} > \text{Si}$, 则 SiHCl_3 中氯元素为 -1 价, H 元素为 -1 价, 硅元素为 +4 价, 所以氢氧化钠溶液和 SiHCl_3 反应时, 要发生氧化还原反应, 得到氯化钠、硅酸钠、氢气和 $\text{H}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

例 2 (1) ① $\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$

② $4\text{Co(OH)}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{CoO(OH)} + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) ① $[\text{Cu(NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{Cu} \rightleftharpoons 2[\text{Cu(NH}_3)_2]\text{Cl} + 8\text{NH}_3 + 4[\text{Cu(NH}_3)_2]^+ + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 4[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

② $\text{CuCl} \downarrow + 2\text{NH}_4^+$

【解析】(1) ① H_2SO_5 的电离第一步完全, 第二步微弱, 则在离子方程式中以 HSO_5^- 表示, 用石灰乳调节 $\text{pH} = 4$, Mn^{2+} 被 H_2SO_5 氧化为 MnO_2 , 该反应的离子方程式为 $\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$ 。② “沉钴镍”中得到的 Co(OH)_2 在空气中可被氧化成 CoO(OH) , 该反应的化学方程式为 $4\text{Co(OH)}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{CoO(OH)} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。(2) ① 浸取工序中二氯化四氨合铜溶液与铜反应生成一氯化二氨合亚铜, 反应的化学方程式为 $[\text{Cu(NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{Cu} \rightleftharpoons 2[\text{Cu(NH}_3)_2]\text{Cl}$; 氧化工序中一氯化二氨合亚铜与液氨、氧气、盐酸反应生成二氯化四氨合铜和水, 反应的离子方程式为 $8\text{NH}_3 + 4[\text{Cu(NH}_3)_2]^+ + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 4[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。② 由题给方程式可知, 浸取液中的二氨合亚铜离子与氯离子、氢离子反应生成氯化亚铜沉淀和铵根离子, 反应的离子方程式为 $[\text{Cu(NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl} \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ 。

【最新模拟·精准练】

- (1) PbSO_4 、 SiO_2
- (2) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- (3) 当溶液 $\text{pH} > 1.5$ 后, 溶液中的钨离子发生水解, 形成难被 P204 萃取的粒子, 导致钨萃取率下降
- (4) $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{AsH}_3 \uparrow + 6\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

【解析】高钨烟灰渣 (主要含 PbO 、 SiO_2 、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、

In_2O_3),在高钨烟灰渣中加入硫酸进行硫酸化焙烧, PbO 、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 In_2O_3 分别与硫酸反应转化为硫酸铅沉淀、硫酸铁和硫酸钨,同时生成 As_2O_3 ,加水后浸渣为硫酸铅、 As_2O_3 、 SiO_2 ;过滤,向浸液中加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 将铁还原为 FeS_4O_6 ;然后加萃取剂 P204 使 In^{3+} 进入有机相, FeS_4O_6 进入水相从而除去铁元素;分离后在有机相中加硫酸反萃取, In^{3+} 进入水相,然后在水溶液中加入 Zn 置换出钨。

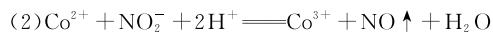
(1)“水浸”时“硫酸化焙烧”过程中反应生成的 PbSO_4 、 As_2O_3 以及不溶于酸的 SiO_2 进入浸渣中,通过过滤除去。(2)“还原铁”时, Fe^{3+} 被 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 还原为亚铁离子,根据得失电子守恒及元素守恒得反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。(3) $K_{sp}[\text{In}(\text{OH})_3] = 1.4 \times 10^{-33}$,当 In^{3+} 沉淀完全时 pH 约为 4.7,当溶液 $\text{pH} > 1.5$ 后,溶液中氢氧根离子浓度逐渐增大,钨离子发生水解,形成难被 P204 萃取的粒子,导致钨萃取率下降。(4)“置换钨”时, Zn 与残留溶解的 As_2O_3 在酸性条件下发生反应生成 AsH_3 和锌离子,根据得失电子守恒及元素守恒可得反应的离子方程式为 $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{AsH}_3 \uparrow + 6\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。



(2)氢氧化钠溶液 (紫色)变浅(不能写褪色) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{S} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{S} \downarrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

【解析】(1)类比碳化钙(CaC_2)与水生成氢氧化钙和乙炔的反应, ZnC_2 与水反应生成氢氧化锌和乙炔,化学方程式为 $\text{ZnC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$ 。

(2)粗锌(含 ZnS 、 ZnC_2 杂质)制备纯净干燥的 H_2 ,制得的 H_2 中混有 H_2S 、 C_2H_2 和 HCl 杂质气体,a 装置用于防倒吸, C_2H_2 、 H_2S 能被酸性高锰酸钾溶液吸收, C_2H_2 被氧化为 CO_2 ,然后 CO_2 、 HCl 被碱性溶液如 NaOH 溶液吸收,最后经浓硫酸干燥。②中液体用于除去氢气中的氯化氢、二氧化碳,应为氢氧化钠溶液;为了确保实验科学性,要确保硫化氢、乙炔吸收完全,故洗气瓶①中的实验现象:有沉淀产生、紫色变浅但未褪色;酸性高锰酸钾溶液有强氧化性,与 H_2S 反应,生成硫单质和二价锰离子,离子方程式为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{S} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{S} \downarrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ 。



【解析】 锌精矿(主要成分为硫化锌,还含有铁、钴、铜、镉、铅等元素的杂质),硫元素转化为 SO_2 ,经过焙烧得金属氧化物,主要有 ZnO 、 PbO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 CdO ,焙烧后的氧化物用硫酸酸浸,其中生成的硫酸铅为沉淀,以滤渣除去,将焙烧尾气(主要为 SO_2)通入浸出液,使三价铁离子被还原为二价铁离子,再加入粗锌粉置换铜,加入细锌粉置换镉,再通入氧气将亚铁离子转化为三价铁离子,然后水解成赤铁矿,最后氧化二价钴离子并沉钴,得到硫酸锌溶液,电解得锌。(1)尾气的主要成分为 SO_2 ,通入浸出液使硫酸铁还原成硫酸亚铁,发生反应 $\text{SO}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 。通

入氧气将亚铁离子氧化,然后水解成赤铁矿,故“赤铁矿除铁”过程中的离子方程式为 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \downarrow + 8\text{H}^+$ 。(2)根据信息 NaNO_2 把 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} ,并生成 NO ,故离子反应方程式为 $\text{Co}^{2+} + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

角度二 氧化还原滴定计算

【经典真题·明考向】

例 1 溶液蓝色消失,且半分钟内不恢复原来的颜色 96%

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

$0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.015 \text{ L} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$,粗品中 CuO_2 的相对含量为 $\frac{5 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.0500 \text{ g}} \times 100\% = 96\%$ 。

例 2 (1)0.7000 (2)pH 过低, CrO_4^{2-} 转为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} 浓度降低,不能形成沉淀显色以指示终点;pH 过高, Ag^+ 会转化为 Ag_2O (或 AgOH)沉淀,影响测定

【解析】 (1)根据 $\text{Cl}^- \sim \text{AgNO}_3$,样品溶液中氯离子物质的量浓度为 $\frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02250 \text{ L}}{0.025 \text{ L}} = 0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

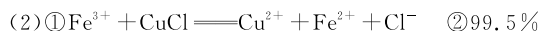
$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{Cl}^-) = 10 : 9$,根据电荷守恒得到 $[\text{Al}_2(\text{OH})_{4.2}\text{Cl}_{1.8}]_m$,产品的盐基度为 $\frac{4.2}{4.2+1.8} = 0.7$ 。(2)测定 Cl^- 过程中溶液 pH 过低或过高均会影响测定结果,原因是 pH 过低, CrO_4^{2-} 与 H^+ 反应生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,使 CrO_4^{2-} 浓度降低,无法形成 Ag_2CrO_4 沉淀用于指示终点;pH 过高, OH^- 浓度大, Ag^+ 与 OH^- 反应生成 AgOH , AgOH 不稳定分解生成棕黑色的 Ag_2O ,使滴定终点无法判断。

【最新模拟·精准练】

1. $0.72(c_1V_1 - c_2V_2)$

【解析】 加入足量酸性 FeCl_3 溶液,使 Cu_2O 全部转化为 Cu^{2+} ,反应的离子方程式为 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$,加入 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液发生离子反应: $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$,然后用 $c_2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定过量 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液,则与 Cu_2O 反应生成的 $n_{\pm}(\text{Fe}^{2+}) = n_1(\text{Ce}^{4+}) = (c_1V_1 - c_2V_2) \times 10^{-3} \text{ mol}$,因此 $n(\text{Cu}_2\text{O}) = \frac{1}{2} n_{\pm}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{(c_1V_1 - c_2V_2) \times 10^{-3}}{2} \text{ mol}$,则测得电解产物中 Cu_2O 的含量为 $\frac{(c_1V_1 - c_2V_2) \times 10^{-3}}{2} \text{ mol} \times 144 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 100\% = 0.72(c_1V_1 - c_2V_2)\%$ 。

2. (1)乙醇挥发可带走 CuCl 表面的水分防止其被氧化



【解析】 (1) CuCl 是白色固体,不溶于水和乙醇,在潮湿空气

中可被迅速氧化,故洗涤时最好用 95% 的乙醇洗涤滤饼,目的是乙醇挥发可带走 CuCl 表面的水分防止其被氧化。

(2)①CuCl 具有还原性,FeCl₃ 具有氧化性,两者发生氧化还原反应的离子方程式为 $\text{CuCl} + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{Fe}^{2+}$ 。

②滴定时发生的反应为 $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 6\text{Fe}^{3+} +$

$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$,可得关系式 $6\text{CuCl} \sim 6\text{Fe}^{2+} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,则产品中 CuCl 的质量分数为

$$\frac{6 \times 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.025 \text{ L} \times \frac{250 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} \times 99.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{3.00 \text{ g}} \times 100\% = 99.5\%。$$

专题二 物质转化与应用(无机部分)

基础小专题 7 无机物的性质及用途

【经典真题·明考向】

例 1 B 【解析】1 个甘油分子中有 3 个羟基,且 O 元素的电负性较大,分子间可以形成较多的氢键,其分子间的作用力较强,因此甘油是黏稠液体,A 正确;王水溶解铂,是因为浓盐酸提供的 Cl⁻能与被硝酸氧化产生的高价态的铂离子形成稳定的配合物从而促进铂的溶解,浓盐酸增强了铂的还原性,没有增强浓硝酸的氧化性,B 不正确;冰晶体中水分子间形成较多的氢键,由于氢键具有方向性,因此,水分子间形成氢键后空隙变大,冰晶体中水分子的空间利用率相对较低,而干冰晶体中分子间作用力只是范德华力,呈现分子密堆积形式,冰的密度小于干冰,C 正确;石墨属于混合型晶体,在石墨的二维结构平面内,每个碳原子以 C—C 共价键与相邻的 3 个碳原子结合,形成六元环,碳原子有 4 个价电子,而每个碳原子仅用 3 个价电子通过 sp² 杂化轨道与相邻的碳原子形成共价键,还有 1 个电子处于碳原子的未杂化的 2p 轨道上,层内碳原子的这些 p 轨道相互平行,相邻碳原子 p 轨道相互重叠形成大 π 键,这些 p 轨道的电子可以在整个层内运动,因此石墨能导电,D 正确。

例 2 C 【解析】SO₂ 是酸性氧化物,石灰乳为 Ca(OH)₂ 乳浊液,呈碱性,吸收 SO₂ 体现了 Ca(OH)₂ 的碱性,A 正确;氯化铁溶液腐蚀铜电路板,发生反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$,体现了 Fe³⁺ 的氧化性,B 正确;制作豆腐时添加石膏,利用的是在胶体中加入电解质发生聚沉这一性质,与 CaSO₄ 是否难溶无关,C 错误;银氨溶液的配制是在硝酸银溶液中逐滴加入氨水,先生成白色沉淀 AgOH,最后生成易溶于水的 [Ag(NH₃)₂]OH, [Ag(NH₃)₂]OH 中 Ag⁺ 和 NH₃ 之间以配位键结合,体现了 NH₃ 的配位性,D 正确。

例 3 A 【解析】Al(OH)₃ 呈两性,不溶于水,但可以与胃酸主要成分盐酸反应生成 AlCl₃ 和水,因此其能用于治疗胃酸过多,A 不正确;Na₂O₂ 能与 CO₂ 反应产生 O₂,该反应能安全发生且不生成有毒气体,故 Na₂O₂ 可作供氧剂,B 正确;FeO 有还原性,其中 Fe 元素的化合价为 +2 价,FeO 不稳定,在空气里受热,能迅速被氧化成 Fe₂O₃,C 正确;HNO₃ 见光易分解,故其应保存在棕色试剂瓶中,D 正确。

【最新模拟·精准练】

1. D 【解析】氮气分子中含有氮氮三键,化学性质稳定,所以常用作灯泡和粮食的保护气,故 A 正确;碳酸钠是强碱弱酸

盐,在溶液中水解使溶液呈碱性,可以与油脂发生反应,所以常用于清洗油污,故 B 正确;二氧化硅是熔点高的共价晶体,所以常用于制作熔炉,故 C 正确;二氧化硫具有漂白性,能够与有色物质化合生成不稳定的无色化合物,所以常用于漂白纸张,与 SO₂ 的还原性无关,故 D 错误。

2. B 【解析】Cu²⁺ 是重金属离子,可使蛋白质变性,则波尔多液可用作杀菌剂,故 A 正确;氢氧化铝胶体具有吸附性,可用于净水,但 Al(OH)₃ 治疗胃酸过多是因为其能消耗胃酸中的盐酸,故 B 错误;硫酸钡难溶于酸和水且不容易被 X 射线透过,故在医疗上可作“钡餐”用于 X 射线检查,故 C 正确;葡萄糖分子中含有醛基,具有还原性,能发生银镜反应,可用于工业制镜,故 D 正确。

3. B 【解析】SiO₂ 具有导光性,能够发生全反射,可制作光导纤维,A 错误;FeCl₃ 具有强氧化性,与 Cu 发生反应 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$,B 正确;常温下,铝与浓硫酸发生钝化,不是不反应,C 错误;碳酸氢钠不稳定,受热分解生成二氧化碳,可作为膨松剂,D 错误。

4. C 【解析】次氯酸钠具有强氧化性,能够使蛋白质变性,可作消毒剂,A 正确;明矾为强酸弱碱盐,水解显酸性,能够与铜锈反应生成可溶性硫酸铜,B 正确;碳化硅可用于制作砂轮磨料,是利用其硬度大的性质,C 错误;乙醇通过渗透压作用能使细菌蛋白质脱水、变性凝固,具有杀菌消毒作用,可作消毒剂,D 正确。

基础小专题 8 基于“价一类”二维的转化关系

【经典真题·明考向】

例 1 B 【解析】若 a 在沸水中可生成 e,此时 a 为 Mg,e 为 Mg(OH)₂,则 f 为镁盐,a→f 的反应有多种,可能为 $\text{Mg} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$,该反应属于置换反应,可能为 $\text{Mg} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{MgCl}_2$,该反应属于化合反应,综上 a→f 的反应不一定是化合反应,故 A 错误。e 能转化为 d,此时 e 为白色沉淀 Fe(OH)₂,d 为红褐色沉淀 Fe(OH)₃,则 g 为 FeO,f 为亚铁盐,说明在 g→f→e→d 转化过程中,一定存在物质颜色的变化,故 B 正确。能产生丁达尔效应的红棕色分散系为 Fe(OH)₃ 胶体,若 c 为铝盐或四羟基合铝酸盐,加热其饱和溶液,不会形成能产生丁达尔效应的红棕色分散系,故 C 错误。假设 b 为 Al₂O₃,则 d 为 Al(OH)₃,c 为铝盐,Al₂O₃、Al(OH)₃ 与稀盐酸反应均生成氯化铝,此时组成 a 的元素为 Al,位于周期表 p 区;假设 b 为 Fe₂O₃,则 d 为 Fe(OH)₃,c 为

铁盐, Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与稀盐酸反应均生成氯化铁, 此时组成 a 的元素为 Fe, 位于周期表 d 区, 故 D 错误。

例 2 A 【解析】 电解饱和氯化钠溶液可以得到 H_2 和 Cl_2 , H_2 在 Cl_2 中燃烧, 反应生成 HCl , 故 A 的转化可以实现; 氢氧化镁和盐酸反应可以得到氯化镁溶液, 但是电解氯化镁溶液不能得到 Mg, 电解熔融 MgCl_2 才能得到金属镁单质, 故 B 的转化不能实现; 纯碱工业是在饱和食盐水中通入 NH_3 和 CO_2 , 过滤得到 NaHCO_3 , 然后 NaHCO_3 受热分解转化为 Na_2CO_3 , 故 C 的转化不能实现; 工业制备硫酸, 首先黄铁矿和氧气反应生成 SO_2 , 由于 SO_2 和水反应生成 H_2SO_3 , 不能得到 H_2SO_4 , 因此 SO_2 先经催化氧化转化为 SO_3 , SO_3 再与 H_2O 反应生成 H_2SO_4 , 故 D 的转化不能实现。

例 3 D 【解析】 Cl_2 与水反应生成 HClO 和 HCl , 无法直接生成 NaClO , A 错误; SO_2 与水反应生成亚硫酸而不是硫酸, B 错误; 氧化铁与水不反应, 不能直接生成氢氧化铁, C 错误; 溶洞中的石笋、钟乳石、石柱形成过程中, CO_2 与水反应生成碳酸, 碳酸与碳酸钙反应生成碳酸氢钙, 溶有碳酸氢钙的水从溶洞顶向下滴落时, 水分蒸发、压强减小及温度的变化使二氧化碳溶解量减小, 致使碳酸钙沉淀析出, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, D 正确。

【最新模拟·精准练】

1. C 【解析】 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与过量的 SO_2 反应, 生成 NH_4HSO_3 , A 错误; NaCl 与 CO_2 不反应, 侯氏制碱法是在饱和食盐水中通入氨气, 再通入 CO_2 , B 错误; Fe 与水蒸气反应生成四氧化三铁, 与稀硝酸反应生成硝酸铁, C 正确; 蔗糖无醛基, 不能与氢氧化铜在加热条件下生成氧化亚铜, D 错误。

2. B 【解析】由价态及类别可知 a 为 NaH , b 为 Na , c 为 Na_2O 或 Na_2O_2 , d 为 NaOH , e 为钠盐。NaH、Na 均易失电子表现强还原性, 常作还原剂, A 正确; Na 在空气中燃烧生成过氧化钠, 过氧化钠由钠离子和过氧根离子构成, 阴阳离子个数比为 1:2, B 错误; 钠单质或氧化钠(或过氧化钠)均能与水反应生成氢氧化钠, C 正确; 钠盐可以显酸性、碱性, 也可以显中性, 如硫酸氢钠溶液显酸性, 碳酸钠溶液显碱性, 氯化钠溶液显中性, D 正确。

3. A 【解析】根据 S 原子最外层有 6 个电子, 可知 S 最低化合价为 -2 价, 最高为 +6 价; N 原子最外层有 5 个电子, 最低化合价为 -3 价, 最高为 +5 价, 结合元素的“价—类”二维图可知图中纵坐标右边是 S 元素的“价—类”二维图, 左边是 N 元素的“价—类”二维图。a 是 H_2S , b 是 S, c 是 SO_2 , d 是 SO_3 , e 是 H_2SO_4 , f 是硫酸盐。g 是 NH_3 , h 是 N_2 , i 是 NO , j 是 NO_2 , k 是 HNO_3 , l 是铵盐。g 是 NH_3 , e 是 H_2SO_4 , 二者可以发生反应产生 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 既属于硫酸盐, 同时也属于铵盐, A 正确。e 是 H_2SO_4 , a 是 H_2S , c 是 SO_2 , g 是 NH_3 , i 是 NO ; 浓硫酸具有吸水性, 可以干燥气体, 由于浓硫酸同时具有氧化性和酸性, 因此不能干燥具有还原性的 H_2S ,

也不能干燥碱性气体 NH_3 , 而浓硫酸与 SO_2 、 NO 不能发生反应, 可以干燥 SO_2 、 NO 气体, B 错误。j 是 NO_2 , k 是 HNO_3 , HNO_3 不稳定, 受热或光照会发生分解反应产生 NO_2 , 故不需要加入还原剂, 也可以实现由 HNO_3 向 NO_2 的转化, C 错误。在上述物质中属于电解质的有 H_2S 、 H_2SO_4 、硫酸盐、 HNO_3 、铵盐, 因此题图中除 f 和 l 外, 还有三种物质属于电解质, D 错误。

能力小专题 9 与工艺“微流程”相关的分析

【经典真题·明考向】

例 1 C 【解析】 铁是较活泼金属, 可与 H_3PO_4 反应生成氢气, 故“中和”工序若在铁质容器中进行, 应先加入 Na_2CO_3 溶液, A 项正确。若“中和”工序加入 Na_2CO_3 过量, 则需要加入酸性物质来调节 pH, 为了不引入新杂质, 可加入 H_3PO_4 ; 若“中和”工序加入 H_3PO_4 过量, 则需要加入碱性物质来调节 pH, 为了不引入新杂质, 可加入 NaOH , 所以“调 pH”工序中 X 为 NaOH 或 H_3PO_4 , B 项正确。“结晶”工序中溶液为饱和 Na_2HPO_4 溶液, 由已知①可知 H_3PO_4 的 $K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$, 则 HPO_4^{2-} 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-8}} \approx 1.6 \times 10^{-7}$, 由于 $K_h > K_3$, 则 Na_2HPO_4 的水解程度大于其电离程度, 溶液显碱性, C 项错误。由于 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 易风化失去结晶水, 故“干燥”工序需要在低温下进行, D 项正确。

例 2 C 【解析】 由图知锰尘(主要成分为 Mn_3O_4 , 杂质为铝、镁、钙、铁的氧化物)中加入浓盐酸进行酸浸, Mn_3O_4 及铝、镁、钙、铁的氧化物均生成对应的盐, 由于 Mn_3O_4 具有氧化性, 能将盐酸中的氯离子氧化为氯气, 故气体①用氢氧化钠溶液进行吸收, 防止污染环境, 酸浸液中加入氨水调节 pH 为 5~6, 由表中数据知, 可将铁和铝沉淀而除去, 故滤渣①主要成分为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 再向滤液中加入氟化钠溶液, 可将镁和钙以氟化物的形式除去, 滤渣②为氟化钙和氟化镁, 此时滤液中主要成分为氯化锰, 加入碳酸氢铵溶液, 发生反应 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 将锰离子沉淀, 经系列步骤得到纯度较高的碳酸锰。由分析知, Mn_3O_4 与浓盐酸反应生成 Mn^{2+} 和 Cl_2 , A 正确; 结合表中数据可知, 除杂①工序中调 pH 为 5~6, 此时会产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, B 正确; 由于 $K_{sp}(\text{MgF}_2) < K_{sp}(\text{CaF}_2)$, 故 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度接近时, 先析出 MgF_2 沉淀, C 错误; 由题给流程和分析可知, 沉淀工序中 Mn^{2+} 与 HCO_3^- 反应生成 MnCO_3 、 CO_2 和 H_2O , 离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, D 正确。

例 3 D 【解析】 污水中含有铜离子、铁离子、锌离子、铝离子, 首先加入石灰乳, 调 pH=4 沉淀铁离子和部分铝离子, 过滤后, 加入硫化钠溶液沉淀其中的铜离子和锌离子, 再次过滤。根据表格数据可知 Fe^{3+} 在 pH=1.9 时开始形成氢氧化铁沉

淀,在 $\text{pH}=3.2$ 时完全沉淀, Al^{3+} 在 $\text{pH}=3.5$ 时开始形成氢氧化铝沉淀,在 $\text{pH}=4.6$ 时完全沉淀,当 $\text{pH}=4$ 时, Fe^{3+} 完全沉淀, Al^{3+} 部分沉淀,即“沉渣 I”中含有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, A 正确;硫化钠溶液中的硫离子可以水解产生氢氧根离子,使溶液显碱性,以第一步水解为主,方程式为 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$, B 正确;当铜离子和锌离子完全沉淀时,则硫化铜和硫化锌都达到了沉淀溶解平衡,溶液中 $\frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})} = \frac{6.4 \times 10^{-36}}{1.6 \times 10^{-24}} = 4.0 \times 10^{-12}$, C 正确;污水经过处理后其中含有较多的钙离子,故“出水”应该经过阳离子交换树脂软化处理,达到工业冷却循环用水的标准后,才能使用, D 错误。

【最新模拟·精准练】

1. B 【解析】废旧钴基合金(主要成分为 CoO , 还含有 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 PbO 、 CaO 、 MgO 等)用氢氧化钠溶液“碱浸”生成四羟基铝酸钠除氧化铝, CaO 转化为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 滤渣“酸浸”生成硫酸铅、硫酸钙沉淀除 PbO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 滤液中含有硫酸钴、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸镁、少量硫酸钙, 滤液中加双氧水把硫酸亚铁氧化为硫酸铁, 加氨水生成氢氧化铁沉淀除铁, 滤液中加 HF 生成 CaF_2 、 MgF_2 沉淀除钙、镁, 滤液中加高锰酸钾、硫酸, Co^{2+} 被氧化生成 CoOOH 沉淀。由分析可知, 该流程中通过沉淀法除去杂质离子, 每一步都需要进行的操作是过滤, A 正确;“除铁”时双氧水把硫酸亚铁氧化为硫酸铁, 双氧水易分解, 浓氨水易挥发, 为防止双氧水分解及浓氨水的挥发与分解, 需要控制反应温度不能高于 50°C , B 错误;“酸浸”时 PbO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和硫酸反应生成硫酸铅、硫酸钙沉淀, 所得“沉渣”的成分为 PbSO_4 、 CaSO_4 , C 正确;“沉镁”时硫酸镁和 HF 反应生成沉淀 MgF_2 , 反应的离子方程式为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HF} \rightleftharpoons \text{MgF}_2 \downarrow + 2\text{H}^+$, D 正确。
2. B 【解析】该工艺流程原料为 FeS_2 , 产品为 FeCO_3 , FeS_2 在空气中焙烧发生反应 $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$, 物质 X 为 Fe_2O_3 , 酸浸得 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 与 FeS_2 在“还原”工序发生反应得到 Fe^{2+} , 通过沉铁得到 FeCO_3 。 FeS_2 中 Fe 的化合价为 +2 价, S 的化合价为 -1 价, A 正确; FeS_2 在空气中焙烧发生反应 $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$, 物质 X 为 Fe_2O_3 , B 错误;酸浸得 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 与 FeS_2 在“还原”工序发生反应得到 Fe^{2+} , 离子方程式为 $14\text{Fe}^{3+} + \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$, C 正确;“沉铁”时反应为 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, Fe^{2+} 与 HCO_3^- 电离产生的 CO_3^{2-} 结合生成难溶物 FeCO_3 , 使 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 平衡正移, H^+ 与 HCO_3^- 结合生成 CO_2 , D 正确。
3. B 【解析】“氧化 I”中, 过氧化氢不稳定, 受热会分解, 所以不适宜用升温的方式加快转化速率, A 正确;加入 Na_2CO_3 调节 pH 的目的是使 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 沉淀, 因此“滤渣 2”的主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, B 错误;反萃取分离出有机萃取

剂, 因此有机萃取剂可循环使用, C 正确;溶液中存在平衡 $\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}_3^- + 2\text{H}^+$, 通入氨气结合 H^+ , 使该平衡正移, 生成更多 VO_3^- , 故“沉钒”时还需通 NH_3 调节溶液的酸碱性, D 正确。

能力小专题 10 与实验“微设计”相关的分析

【经典真题·明考向】

例 1 C 【解析】本题利用 Li 和液氨发生反应 $\text{Li} + n\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + [\text{e}(\text{NH}_3)_n]^-$ 制备 $[\text{e}(\text{NH}_3)_n]^-$; 碱石灰可以吸收浓氨水中的水分, 同时吸水过程大量放热, 使浓氨水受热分解产生氨气; 利用集气瓶收集氨气; 过量的氨气进入双口烧瓶中, 在冷却体系中发生反应生成 $[\text{e}(\text{NH}_3)_n]^-$; 最后的球形干燥管中可装 P_2O_5 , 除掉过量的氨气, 同时防止空气中的水蒸气进入而引起副反应。碱石灰为生石灰和氢氧化钠的混合物, 可以吸收浓氨水中的水分, 同时吸水过程大量放热, 有利于 NH_3 逸出, A 正确; 锂片表面有 Li_2O , Li_2O 会阻碍 Li 和液氨的接触, 所以必须打磨出新鲜表面, B 正确; 第一个干燥管的目的是干燥氨气, P_2O_5 为酸性干燥剂, 能与氨气反应, 所以不能用 P_2O_5 , 而装置末端干燥管的作用为吸收过量的氨气, 可用 P_2O_5 , C 错误; 双口烧瓶中发生的变化是 $\text{Li} + n\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + [\text{e}(\text{NH}_3)_n]^-$, D 正确。

例 2 C 【解析】金属铜在稀硝酸中不会发生钝化, 开始反应速率较慢, 可能的原因是铜表面有氧化铜, 故 A 项错误; 由于装置内有空气, 铜和稀 HNO_3 反应生成的 NO 迅速被氧气氧化为红棕色的 NO_2 , 产生的 NO_2 浓度逐渐增加, 气体颜色逐渐变深, 故 B 项错误; 装置内氧气逐渐被消耗, 生成的 NO_2 量逐渐达到最大值, 同时装置内的 NO_2 能与溶液中的 H_2O 反应, $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$, NO_2 被消耗, 气体颜色逐渐变浅至几乎无色, 故 C 项正确; 由于该装置为密闭体系, 生成的 NO 无法排出, 锥形瓶内压强逐渐增大, 逐渐将锥形瓶内的液体压入长颈漏斗, 铜丝与液面脱离接触, 反应停止, 故 D 项错误。

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

【最新模拟·精准练】

1. B 【解析】三氯化铬易潮解, 易升华, 高温下易被氧气氧化, 所以实验过程中要确保装置内不能存在氧气和水蒸气。A 装置的作用是用 N_2 将 CCl_4 导入装置参与反应, B 装置的作用

是防止水蒸气进入反应装置,C装置的作用是收集 CrCl_3 ,D装置的作用是处理 COCl_2 尾气,E装置是发生装置。整个反应流程:先用干燥的 N_2 排尽装置内空气,然后通入 N_2 将 CCl_4 气体带入后续装置,与E中的 Cr_2O_3 反应,生成的 CrCl_3 用C装置收集,有毒气体 COCl_2 与D装置中 NaOH 溶液反应从而进行尾气处理,为防止D装置中水蒸气进入反应装置,应在C和D装置中间加一个干燥装置B。根据分析,装置的排序是AECBD,因此,实验装置合理的接口连接顺序为 $a \rightarrow h \rightarrow i \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow f \rightarrow g$,A正确;根据分析, COCl_2 水解生成的两种酸性气体是 HCl 和 CO_2 , COCl_2 和过量 NaOH 溶液反应的离子方程式应该为 $\text{COCl}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^-$,B错误;三氯化铬容易受热升华,温度降低后容易在导管内凝华,从而堵塞导管,可加粗导管或导管加保温装置,C正确;反应前先通入氮气,排尽装置中的空气,排除空气的干扰,而反应结束后还需要持续通入 N_2 一段时间,从而将 COCl_2 完全排入装置D被充分吸收,并使 CrCl_3 在氮气氛围中冷却,即前后两次的作用不相同,D正确。

2. D 【解析】①中75%硫酸与亚硫酸钠反应制取 SO_2 ,通入②, SO_2 使品红褪色, SO_2 通入③发生的离子反应为 $\text{SO}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CuCl} \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$,最后通入④含酚酞的 NaOH 溶液进行尾气吸收。①中75%硫酸制取 SO_2 ,强酸制弱酸,表现其酸性,A错误;②中颜色变化可证明 SO_2 有漂白性,④中颜色变化可证明 SO_2 属于酸性氧化物,B错误;③中 NaCl 起沉淀剂作用,C错误;用 BaCl_2 溶液和盐酸检验③中氧化产物 SO_4^{2-} ,若有白色沉淀生成则说明③中氧化产物为 SO_4^{2-} ,D正确。
3. B 【解析】甲装置是制取氮气的装置,发生反应: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,实验时应先点燃甲处的酒精灯,让产生的氮气来排尽装置中的空气,避免丙装置在加热时,发生副反应生成 Li_2O ;乙装置是干燥装置,可以除去氮气中的水蒸气;丙装置是制备 Li_3N 的装置,发生反应: $6\text{Li} + \text{N}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Li}_3\text{N}$;由于 Li_3N 遇水能够剧烈反应,丙装置后面需要再接干燥装置乙防止后续装置中水蒸气进入丙中与 Li_3N 反应,丁装置用来收集多余的氮气。实验需要先通入氮气排除空气的干扰,故应先点燃甲处酒精灯,A正确;根据分析可知,装置的连接顺序应为甲 $\rightarrow$ 乙 $\rightarrow$ 丙 $\rightarrow$ 乙 $\rightarrow$ 丁,B错误;若装置内空气没有排尽,加热时发生副反应: $4\text{Li} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Li}_2\text{O}$,则 Li_3N 产品中会混有 Li_2O ,C正确;甲装置是制取氮气的装置,主要发生反应: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,D正确。

思维进阶突破(一) 无机工艺流程

难点1 基于流程分析的物质确定与转化原理

【真题示例】

例1 (1) $3\text{d}^3 4\text{s}^2 + 5 \text{CO}_2$

(2) NaAlO_2 或 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

(3) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- + \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \xrightarrow{65 \sim 70^\circ \text{C}}$

$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{VO}_3^-$ 提高溶液中 HCO_3^- 的浓度,促使偏钒酸钙转化为碳酸钙,释放 VO_3^- 离子交换

(4) NaCl

【解析】石煤和苛化泥制团烘干,通入空气进行焙烧,反应生成 NaVO_3 、 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 、 NaAlO_2 、 $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ 、 CaO 和 CO_2 等,水浸可分离焙烧后的可溶性物质(如 NaVO_3 、 NaAlO_2) 和不溶性物质[$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ 等],过滤后滤液进行离子交换、洗脱,用于富集和提纯 VO_3^- ,再加入氯化铵溶液沉钒,生成 NH_4VO_3 ,经一系列处理后得到 V_2O_5 ;滤渣①在 $\text{pH} \approx 8$, $65 \sim 70^\circ \text{C}$ 的条件下加入 3% NH_4HCO_3 溶液进行盐浸,滤渣①中含有钒元素,通过盐浸,使滤渣①中的钒元素可进入滤液①中,再将滤液①进入离子交换工序,进行 VO_3^- 的富集。

(1) 钒是 23 号元素,其基态原子价层电子排布式为 $3\text{d}^3 4\text{s}^2$;焙烧过程中,氧气被还原, V_2O_3 被氧化生成 VO_3^- ,偏钒酸盐中钒的化合价为 +5 价; CaCO_3 在 800°C 以上开始分解生成 CO_2 ,且 V_2O_3 或 Al_2O_3 生成偏钒酸盐或偏铝酸盐时也生成 CO_2 ,生成的气体①为 CO_2 。

(2) 由已知信息可知,高温下,苛化泥的主要成分与 Al_2O_3 反应生成偏铝酸钠和偏铝酸钙,偏铝酸钠溶于水得 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$,偏铝酸钙难溶于水,所以水浸工序所得滤液中杂质的主要成分是 NaAlO_2 或 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 。

(3) 在弱碱性环境下,滤渣①中的 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 与 HCO_3^- 和 OH^- 反应生成 CaCO_3 、 VO_3^- 和 H_2O ,离子方程式为 $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- + \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \xrightarrow{65 \sim 70^\circ \text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{VO}_3^-$; CO_2 加压导入盐浸工序,可提高溶液中 HCO_3^- 的浓度,促使偏钒酸钙转化为碳酸钙,释放 VO_3^- ,从而提高浸出率;滤液①中含有 VO_3^- 、 NH_4^+ 等,且浓度较低,若要利用其中的钒元素,需要通过离子交换进行分离、富集,故滤液①应进入离子交换工序。

(4) 由离子交换工序中树脂的组成可知,洗脱液中应含有 Cl^- ,洗脱出的偏钒酸盐应易溶于水,结合成本问题,故洗脱液的主要成分应为 NaCl 。

例2 (1) Cu^{2+}

(2) $2\text{Au} + 8\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{HAuCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

(3) AgCl (4) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} \downarrow + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5) 3 : 4

【解析】精炼铜产生的铜阳极泥富含 Cu 、 Ag 、 Au 等多种元素,加入硫酸、 H_2O_2 浸取, Cu 被转化为 Cu^{2+} 进入“浸出液 1”中, Ag 、 Au 不反应,“浸渣 1”中含有 Ag 和 Au ;“浸渣 1”中加入盐酸、 H_2O_2 浸取, Au 转化为 HAuCl_4 进入“浸出液 2”, Ag 转化为 AgCl ,“浸渣 2”中含有 AgCl ;“浸出液 2”中加入 N_2H_4 将 HAuCl_4 还原为 Au ,同时 N_2H_4 被氧化为 N_2 ;“浸渣 2”中加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,将 AgCl 转化为 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$,得到“浸出液 3”,利用电沉积法将 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 还原为 Ag 。

(1)由分析可知,铜阳极泥中加入硫酸、 H_2O_2 浸取,Cu 被转化为 Cu^{2+} 进入“浸出液 1”中,故“浸出液 1”中含有的金属离子主要是 Cu^{2+} 。

(2)“浸取 2”步骤中,在盐酸作用下,Au 与 H_2O_2 发生氧化还原反应,生成 HAuCl_4 和 H_2O ,根据得失电子守恒及质量守恒,可得化学方程式为 $2\text{Au} + 8\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HAuCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

(3)根据分析可知,“浸渣 2”中含有 AgCl ,与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应转化为 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 。

(4)“电沉积”步骤中,阴极发生还原反应, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 得电子被还原为 Ag,电极反应式为 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{e}^- = \text{Ag} \downarrow + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;阴极反应生成 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,同时阴极区溶液中含有 Na^+ ,故“电沉积”步骤完成后,阴极区溶液中可循环利用的物质为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

(5)“还原”步骤中, HAuCl_4 被还原为 Au,Au 元素由 +3 价变为 0 价, N_2H_4 被氧化为 N_2 ,N 元素由 -2 价变为 0 价,根据得失电子守恒,被氧化的 N_2H_4 与产物 Au 的物质的量之比为 3:4。

【对点演练】

1. (1) SiO_2 (2) 2.8×10^{-6} (3)NaOH 溶液

(4)提供 Na^+ 和反应所需要的碱性环境 $\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{OH}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \xrightarrow{\Delta} \text{NaFePO}_4 \downarrow + \text{NH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

(5) $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 12\text{NaFeO}_2 + 6\text{CO}_2$

【解析】煤气化渣(主要成分为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 及少量 MgO 等)中加浓硫酸酸浸, SiO_2 不反应也不溶解,成为滤渣, Fe_2O_3 、 Al_2O_3 及少量 MgO 转化为硫酸铁、硫酸铝和硫酸镁,往其中加氢氧化钠溶液进行碱沉,将铁离子转化为氢氧化铁沉淀;过滤,滤液 1 中含硫酸铝和硫酸镁,加过量的氢氧化钠溶液使镁离子转化为氢氧化镁沉淀除去,过滤,滤液主要含 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 和 NaOH ,往其中加氢氧化铝晶种,过滤得 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 溶液,焙烧 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 得 Al_2O_3 ;在煅烧氢氧化铁所获得的产物中加稀硫酸酸浸、足量的铁还原,然后加 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、稳定剂和滤液 2 水热合成得 NaFePO_4 。

(1)煤气化渣(主要成分为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 及少量 MgO 等)中加浓硫酸酸浸, SiO_2 不反应也不溶解,成为滤渣,即“滤渣”的主要成分为 SiO_2 。(2)25℃ 时,“碱沉”控制溶液 pH 至 3.0,即 $c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $c(\text{OH}^-) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,此时溶液中 $c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} =$

$$\frac{2.8 \times 10^{-39}}{(10^{-11})^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

(3)“除杂”时需要沉淀镁离子并得到 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$,所以加入的试剂 X 是 NaOH 溶液。(4)“水热合成”中, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作为磷源,“滤液 2”为 NaOH 溶液,其既可以提供合成 NaFePO_4 所需要的 Na^+ ,又可以提供反应所需要的碱性环境,水热合成 NaFePO_4 的离子方程式为 $\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{OH}^- + \text{Na}^+ +$

$\text{H}_2\text{PO}_4^- \xrightarrow{\Delta} \text{NaFePO}_4 \downarrow + \text{NH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 。(5)该工艺经碳热还原得到 Fe_3O_4 ，“焙烧”时 Fe_3O_4 、 Na_2CO_3 和 O_2 反应生成 NaFeO_2 ,其化学方程式为 $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 12\text{NaFeO}_2 + 6\text{CO}_2$ 。

2. (1) SO_2 制备硫酸(或其他合理答案) 0.9

(2)温度过高会导致 NH_3 溶解度降低、 NH_4HCO_3 分解,原料利用率降低 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS} \downarrow + 4\text{NH}_3 \uparrow$ 或 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} \downarrow + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(3) PbSO_4

(4) $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- + 3\text{e}^- = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$

(5) $2\text{BiOCl} + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 = (\text{BiO})_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

【解析】(1)焙烧时产生的气体为 SO_2 ,可用于制备硫酸等;

$$25.7 \text{ g Bi}_2\text{S}_3 \text{ 的物质的量为 } n(\text{Bi}_2\text{S}_3) = \frac{25.7 \text{ g}}{514 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} =$$

0.05 mol,1 mol $\text{Bi}_2\text{S}_3 \rightarrow 3 \text{ mol SO}_2$ 转移 18 mol 电子,25.7 g Bi_2S_3 转移 0.9 mol 电子。

(2)温度过高会导致 NH_3 溶解度降低、 NH_4HCO_3 分解,故氨浸时温度不宜过高,由分析知,“沉铜”时发生反应的离子方程式为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS} \downarrow + 4\text{NH}_3 \uparrow$ 或

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CuS} \downarrow + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

(5)“转化”时生成 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的同时放出能使澄清石灰水变浑浊的气体,该步骤的化学方程式为 $2\text{BiOCl} + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 = (\text{BiO})_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

难点 2 工艺流程中的条件控制及原因分析

【真题示例】

例 1 (1)BC

(2)作络合剂,将 Au 转化为 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 从而浸出

(3)作还原剂,将 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 还原为 Au

【解析】(1)细菌的活性与温度息息相关,因此细菌氧化也需要控温,A 不符合题意;“焙烧氧化”时,金属硫化物中的 S 元素通常转化为 SO_2 ,而“细菌氧化”时,金属硫化物中的 S 元素转化为硫酸盐,可减少有害气体的产生,B 符合题意;“焙烧氧化”需要较高的温度,因此所使用的设备需要耐高温,而“细菌氧化”不需要较高的温度就可进行,设备无需耐高温,C 符合题意;由流程可知,“细菌氧化”也会产生废液废渣,D 不符合题意。

(2)“浸金”中,Au 作还原剂, O_2 作氧化剂,NaCN 作络合剂,将 Au 转化为 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 从而浸出。

(3)“沉金”中 Zn 作还原剂,将 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 还原为 Au。

例 2 (1)1:1 H_2S

(2)热浸 (3)将过量的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}

(4) $\text{C} + \text{Pb} + 2[\text{AgCl}_2]^- = 2\text{Ag} + [\text{PbCl}_4]^{2-}$

(5)阳极

【解析】本题以铅精矿(含 PbS 、 Ag_2S 等)为主要原料提取金属 Pb 和 Ag,“热浸”时,难溶的 PbS 和 Ag_2S 转化为

$[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{AgCl}_2]^-$ 及单质硫, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ,过滤Ⅰ除掉含硫滤渣,滤液中的 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 在稀释降温的过程中转化为 PbCl_2 沉淀,然后用饱和食盐水热溶,增大氯离子浓度,使 PbCl_2 又转化为 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$,电解得到 Pb ;过滤Ⅱ后的滤液成分主要为 $[\text{AgCl}_2]^-$ 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 NaCl ,加入铅精矿的主要目的是将 FeCl_3 还原为 FeCl_2 ,过滤除去含硫滤渣,试剂X将 $[\text{AgCl}_2]^-$ 置换为 Ag ,得到富银铅泥,试剂X为铅,尾液中含 FeCl_2 、 NaCl 等。

(1)“热浸”时, Fe^{3+} 将 PbS 和 Ag_2S 中-2价的硫氧化为单质硫, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ,在这个过程中 Pb 和 Ag 的化合价保持不变,溶解等物质的量的 PbS 和 Ag_2S 时,二者 S^{2-} 物质的量相等,所以消耗 Fe^{3+} 的物质的量相等,二者之比为1:1;溶液中盐酸浓度过大,则氢离子浓度过大,会生成 H_2S 气体。

(2)“过滤Ⅱ”得到的 PbCl_2 沉淀反复用饱和食盐水热溶,会溶解为 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$,电解 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 溶液制备金属 Pb , Pb 在阴极产生,阳极上 Cl^- 放电产生 Cl_2 ,尾液成分中的 FeCl_2 被 Cl_2 氧化后转化为 FeCl_3 ,所得含 FeCl_3 、 NaCl 的溶液可以在热浸中循环使用。

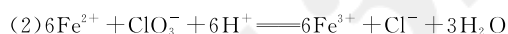
(3)“过滤Ⅱ”所得的滤液中有过量的未反应的 Fe^{3+} ,根据“还原”之后可以得到含硫滤渣,则“还原”中加入铅精矿的目的是将过量的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 。

(4)“置换”中加入试剂X可以得到富银铅泥,为了防止引入其他杂质,则试剂X应为 Pb ,该“置换”反应为 $\text{Pb} + 2[\text{AgCl}_2]^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + [\text{PbCl}_4]^{2-}$ 。

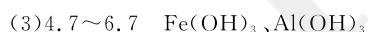
(5)“电解Ⅱ”中将富银铅泥制成电极板,电解得到金属银和金属铅,将银和铅分离出来,所以该电极板不可能作为阴极,应作为阳极板,阳极放电时,银变成阳极泥而沉降下来,铅失电子转化为 Pb^{2+} ,之后 Pb^{2+} 在阴极得电子生成 Pb ,所以电极板应作阳极。

【对点演练】

1. (1)C



$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液



(4)富集Ni元素,除去杂质离子 适当提高稀硫酸的浓度或充分振荡分液漏斗或用萃取剂分多次萃取 D

【解析】矿物油主要成分各种烃的混合物,无法与酸碱发生反应,含镍废料用酒精预处理除去废料表面的矿物油污后,加入硫酸酸浸时,金属氧化物溶于稀硫酸得到可溶性的硫酸盐,二氧化硅、碳不反应,过滤得到含有二氧化硅、碳的滤渣1和含有可溶性硫酸盐的滤液;向滤液中加入氯酸钠溶液将亚铁离子氧化为铁离子,加入碳酸钠溶液调节溶液pH,将铁离子、铝离子转化为氢氧化物沉淀,过滤得到含有氢氧化铁、氢氧化铝的滤渣2和滤液;向滤液中加入有机萃取剂萃取溶液中的镍离子,分液得到水相和含有 NiR_2 的有机相;向有机相中加入稀硫酸反萃取、分液得到硫酸镍溶液,硫酸镍溶液经处理得

到硫酸镍晶体,晶体经多步处理得到三氧化二镍。

(1)由分析可知,用酒精除去废料表面的矿物油污,答案选C。

(2)由分析可知,“氧化”时,加入氯酸钠溶液的的目的是将亚铁离子氧化为铁离子,反应的离子方程式为 $6\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$,若溶液中铁离子不能氧化镍离子,溶液中不可能存在亚铁离子,则可用铁氰化钾溶液检验溶液中是否存在亚铁离子。(3)由图可知,常温下溶液中镍离子完全沉淀时,溶液pH为8.7,氢氧化镍的溶度积 $K_{sp} = c^2(\text{OH}^-)c(\text{Ni}^{2+}) = (10^{-5.3})^2 \times 10^{-5} = 10^{-15.6}$,溶液中镍离子浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则氢氧根离子浓度为 $c(\text{OH}^-) <$

$\sqrt{\frac{10^{-15.6}}{0.1}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-7.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 $\text{pH} < 6.7$,且要使溶液中铝离子、铁离子等杂质离子沉淀完全,需控制溶液的pH范围是4.7~6.7。(4)“萃取”和“反萃取”的目的是富集镍元素,除去杂质离子;适当提高稀硫酸的浓度、充分振荡分液漏斗、用萃取剂分多次萃取等措施能提高镍离子的反萃取率;萃取时,为防止有机溶剂挥发导致分液漏斗中气体压强增大而发生安全事故,需要将分液漏斗倒置,并倾斜一定角度,再打开活塞放气,选D。

2. (1)90℃ 4 钙镁离子的残留量较高

(2)反萃取时发生反应 $\text{MnR}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{HR} + \text{Mn}^{2+}$,加入含 H^+ 的反萃取剂使该平衡正向移动,得到 Mn^{2+} 溶液

(3) $0.167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

【解析】锰废渣的硫酸浸出液含有大量 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 以及少量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} ,往其中加二氧化锰将二价铁氧化为三价铁,加碳酸钙调溶液pH,使铁离子转化为氢氧化铁沉淀,往溶液B中加 MnF_2 沉淀钙离子和镁离子,过滤,往滤液中加入萃取剂a萃取锰离子,所得有机相中加入反萃取剂得到含 Mn^{2+} 的溶液;无机相用萃取剂b萃取 Co^{2+} ,所得无机相为含 Ni^{2+} 的溶液,有机相中加入反萃取剂得到含 Co^{2+} 的溶液。(1)根据图甲、图乙,温度达到90℃,pH在4时钙镁离子的残留量已经较低,选择除去钙镁离子的最适宜温度和pH分别是90℃,pH=4,pH不能过高,防止 Mn^{2+} 以氢氧化物沉淀,pH不能过低,否则钙镁离子的残留量较高。(2)根据信息可知,反萃取剂为酸,即反萃取出 Mn^{2+} 时加入适量的酸将 Mn^{2+} 反萃取出来,相应的离子方程式为 $\text{MnR}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{HR} + \text{Mn}^{2+}$,加入含 H^+ 的反萃取剂使该平衡正向移动,得到 Mn^{2+} 溶液。(3)由 $K_{sp}(\text{CoC}_2\text{O}_4) = 6.3 \times 10^{-8}$,当 Co^{2+} 沉淀完全, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{CoC}_2\text{O}_4)}{c(\text{Co}^{2+})} = \frac{6.3 \times 10^{-8}}{1 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据 $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \times K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5} = 3.776 \times 10^{-6} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \times \frac{c(\text{H}^+)c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$,将 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 代入可解得 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \approx 0.167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【真题示例】

例1 (1) 1.6×10^{-4} 不能

(2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$

(3) 用 NaOH 调溶液的 pH 为 8.2 到 12.0 之间,使锌沉淀完全并过滤

【解析】(1) 假设“沉铜”后得到的滤液中 $c(\text{Zn}^{2+})$ 和 $c(\text{Co}^{2+})$ 均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 向其中加入 Na_2S 至 Zn^{2+} 沉淀完全, 此时溶液中 $c(\text{S}^{2-}) = \frac{2.5 \times 10^{-22}}{10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.5 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{Co}^{2+}) = \frac{4.0 \times 10^{-21}}{2.5 \times 10^{-17}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明大部分 Co^{2+} 也转化为硫化物沉淀, 据此判断不能实现 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的完全分离。

(2) “沉锰”步骤中, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 将 Mn^{2+} 氧化为二氧化锰除去, 发生的反应为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$, 因此, 生成 1.0 mol MnO_2 , 产生 H^+ 的物质的量为 4.0 mol 。

(3) 根据题中给出的信息, “沉钴”后的滤液的 $\text{pH} = 5.0 \sim 5.5$, 溶液中有 Zn 元素以 Zn^{2+} 形式存在, 由图可知, 当 $\text{pH} \geq 8.2$ 时, $c(\text{Zn}^{2+}) \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 完全沉淀; 当 $\text{pH} \geq 12$ 氢氧化锌会溶解转化为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, 因此, 从“沉钴”后的滤液中回收氢氧化锌的方法是向滤液中滴加 NaOH 溶液, 控制溶液的 pH 为 8.2 到 12.0 之间, 使锌沉淀完全并过滤。

例2 (1) 铁或 $\text{Fe} \quad [\text{FeCl}_4]^-$

(2) 高 NaCl

(3) 3.2 4.0×10^{-7}

【解析】(1) 由已知, 浸取液中, Ga(III) 和 Fe(III) 以 $[\text{MCl}_m]^{(m-3)-}$ ($m=0 \sim 4$) 微粒形式存在, Fe^{2+} 与 Cl^- 不会形成带负电荷的配离子, 其他离子与 Cl^- 的配位可忽略, 为了避免铁元素以 $[\text{FeCl}_4]^-$ 的微粒形式通过 LAEM, 故要加入铝片还原 $[\text{FeCl}_4]^-$, 从而有利于 Ga 的分离。

(2) “LAEM 提取”中, 原料液的 Cl^- 浓度越高, 更有利于生成 $[\text{GaCl}_4]^-$ 反应的平衡正向移动, 更有利于 Ga 的提取。在不提高原料液酸度的前提下, 同时不引入新杂质, 可向 I 室中加入 NaCl, 提高 Cl^- 浓度, 进一步提高 Ga 的提取率。

(3) 由 $\text{p}K_a(\text{HF}) = 3.2$ 可得 $K_a(\text{HF}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})} = 10^{-3.2}$, 为了使溶液中 $c(\text{F}^-) > c(\text{HF})$, 则 $c(\text{H}^+) = \frac{c(\text{HF})}{c(\text{F}^-)} \times 10^{-3.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-3.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 pH 至少应大于 3.2, 有利于 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 配离子及 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 晶体的生成。若“结晶”后溶液中 $c(\text{Na}^+) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (冰晶石) 的 K_{sp} 为 4.0×10^{-10} , $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 浓度为 $\frac{K_{sp}}{c^3(\text{Na}^+)} = \frac{4.0 \times 10^{-10}}{0.1^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【对点演练】

1. (1) $6\text{LiNi}_{\frac{1}{3}}\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{O}_2 + 7\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 6\text{LiOH} + 2\text{Ni} + 2\text{Co} + 2\text{MnO} + 4\text{H}_2\text{O} \quad \text{Li}_2\text{CO}_3$

(2) 2.34

(3) ① $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ ② 1.0 MnO_2 沉淀过程中夹杂、包裹钴、镍

(4) 多次反萃取

【解析】由题给流程及(1)可知, 废旧电池镍钴锰酸锂三元正极材料在氢气和氮气混合气体中高温氢化时, $\text{LiNi}_{\frac{1}{3}}\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{O}_2$ 转化为 Co、Ni、MnO 和 LiOH, 得到的固体经水洗、草酸洗得到含 Li^+ 洗液和固体残余物; 向洗液中加入碳酸钠溶液, 将溶液中的锂离子转化为 Li_2CO_3 沉淀, 过滤得到 Li_2CO_3 ; 向固体残余物中加入硫酸酸浸, 将 Co、Ni、MnO 转化为可溶的硫酸盐, 过滤得到浸渣和滤液; 向滤液中加入高锰酸钾, 将溶液中的 Mn^{2+} 转化为 MnO_2 沉淀, 过滤得到 MnO_2 和滤液; 向滤液中加入 HR 有机萃取剂, 萃取溶液中的 Co^{2+} 和 Ni^{2+} , 分液得到水相和有机相; 向有机相中加入盐酸, 经多次反萃取、分液得到水相和有机相; 水相中 CoCl_2 和 NiCl_2 在一定条件下分离。

(1) 由分析可知, “高温氢化”时 N_2 不参与反应, 发生的反应为 $\text{LiNi}_{\frac{1}{3}}\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{O}_2$ 高温条件下与氢气反应转化为 Co、Ni、MnO、LiOH 和 H_2O , 反应的化学方程式为 $6\text{LiNi}_{\frac{1}{3}}\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{O}_2 + 7\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 6\text{LiOH} + 2\text{Ni} + 2\text{Co} + 2\text{MnO} + 4\text{H}_2\text{O}$; 实际生产中少量的 LiOH 与空气接触会转化为 Li_2CO_3 和 H_2O , 所以为降低锂在固体残余物中的含量应用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ “酸洗”。

(2) 由题意可知, 溶液中锂离子转化为碳酸锂时, 消耗碳酸钠的物质的量为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2.0 \text{ L} \times 95\% \times \frac{1}{2} = 1.9 \text{ mol}$, 溶液中锂离子的浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (1 - 95\%) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由溶度积可知, 溶液中碳酸根离子的物质的量为 $\frac{2.2 \times 10^{-3}}{0.1^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2.0 \text{ L} = 0.44 \text{ mol}$, 则 2.0 L “洗液”中至少需要加入碳酸钠的物质的量为 $1.9 \text{ mol} + 0.44 \text{ mol} = 2.34 \text{ mol}$ 。

(3) ① 由分析可知, 加入高锰酸钾的目的是将溶液中的 Mn^{2+} 转化为 MnO_2 沉淀, 反应的离子方程式为 $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ 。

② 由图可知, 溶液 pH 为 1.0 时, 锰元素沉淀率接近 100%, 而钴元素和镍元素沉淀率较小, 且 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 开始沉淀的 pH 分别为 2.3, 则应选择的最佳 pH 为 1.0; pH=0.5 时, 有少量钴、镍析出是因为二氧化锰沉淀过程中夹杂、包裹了一定的钴元素和镍元素。

(4) 由萃取原理可知, 可以使用少量多次反萃取的方法使 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 尽可能多地转移到水层。

2. (1) $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$
 (2)中和反应过程中的 H^+ ,控制溶液 pH
 (3)除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}
 (4)取最后一次洗涤液于试管中,加入硝酸酸化的硝酸银溶液,若没有白色沉淀产生,则说明已洗涤干净
 (5)富集、提纯 Co^{2+}

【解析】含钴废渣中主要含有 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以及少量的钙、镁等杂质,通过酸浸使 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解并使铁离子转变为亚铁离子,经过氯酸钠氧化,最终除去铁,通过有机相萃取,使钴离子进入有机相和硫酸镍分层,从而除去镍离子,用盐酸反萃取,使钴离子进入水相,经过除杂除去钙离子和镁离子,最后加入草酸铵沉钴。

(1)“酸浸”过程中, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和亚硫酸钠发生氧化还原反应,离子方程式为 $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$ 。(2)“酸浸”过程中使溶液呈酸性,用碳酸钠进行中和反应过程中的 H^+ ,控制溶液的 pH。(3)在反萃取过程前已经除去铁离子和镍离子,故流程图中的“除杂”是为了除去钙离子和镁离子。(4)“沉钴”中,沉淀表面会有氯离子,检验沉淀已洗净,需要检验氯离子是否存在,故取最后一次洗涤液于试管中,加入硝酸酸化的硝酸银溶液,若没有白色沉淀产生,则说明已洗涤干净。(5)“萃取”“反萃取”过程中除去了镍离子,减少钴离子的损耗,故富集、提纯 Co^{2+} 。

思维模型构建——无机工艺流程

【思维模型构建】

- (1) 
 (2)快速冷却 (3)开始出现白色沉淀,后沉淀消失
 (4) $\text{BeA}_2(\text{HA})_2 + 6\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + 4\text{NaA} + 2\text{H}_2\text{O}$ 反萃取分液
 (5)提高导电性
 (6) $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$

【核心素养提升】

1. (1) $\text{Na}_2\text{TiO}_3 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (2) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 H_2SiO_3
 (3) H_2SO_4
 (4)10 B_2O_3 高温下蒸气压力大,易挥发,只有部分参加了反应
 (5)pH 过低, VO_3^- 转化为 VO_2^+ 的程度大;pH 过高, NH_4^+ 转化为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的程度大,两因素均使沉钒率降低

【解析】(1)“酸浸”时不溶性的 Na_2TiO_3 转化为 TiO^{2+} :
 $\text{Na}_2\text{TiO}_3 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(3)“热水解”工艺中, TiO^{2+} 水解产生氢离子,使溶液呈酸性,

过滤后溶液中含有 H_2SO_4 ,可以酸浸时重复利用。

(4)“热还原”时, TiO_2 、 C 、 B_2O_3 反应得 TiB_2 ,由元素守恒,推出生成的可燃性气体为 CO ,则发生的化学反应为 $\text{TiO}_2 + 5\text{C} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{TiB}_2 + 5\text{CO} \uparrow$,每制备 1 mol TiB_2 ,生成 5 mol CO ,转移电子 10 mol,由已知② B_2O_3 高温下蒸气压力大,易挥发,为了充分反应, B_2O_3 的实际用量要超过理论用量。

(5)“沉钒”时,溶液 pH 过低或过高均不利于生成 NH_4VO_3 沉淀,原因是 pH 过低, VO_3^- 化为 VO_2^+ 的程度大;pH 过高, NH_4^+ 转化为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的程度大,两因素均使沉钒率降低。

2. (1) $\text{FeCuS}_2 + \text{S} \xrightarrow{\text{高温}} \text{FeS}_2 + \text{CuS}$

(2)粉碎或搅拌

(3)在相同条件下, CuSO_4 的溶解度低于其他物质,加入 H_2SO_4 ,有利于其析出

(4) S 、 H_2SO_4 、 HCl

(5)CD

【解析】由反应 II 的离子方程式 $\text{Cu}^{2+} + \text{CuS} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2[\text{CuCl}_2]^- + \text{S}$ 及流程图中信息可知,反应 I 中 FeCuS_2 与 S 在隔绝空气、高温条件下发生反应,生成 FeS_2 和 CuS ;产物中加入 HCl 、 CuCl_2 混合溶液,发生反应生成 $[\text{CuCl}_2]^-$ 和 S ;过滤后得到的滤液中含有 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 H^+ 、 Cl^- ,滤渣中含有 FeS_2 和 S ;往滤液中通入空气,酸性条件下 $[\text{CuCl}_2]^-$ 与 O_2 发生反应 III 得到 CuCl_2 溶液;加入 H_2SO_4 后结晶析出 CuSO_4 晶体,同时获得 CuCl_2 和 HCl 的混合溶液;还原 CuSO_4 生成 Cu ; FeS_2 中通入空气,发生反应 IV,生成 Fe_2O_3 和 SO_2 , SO_2 可用于制取硫酸。(1)黄铜矿主要成分为 FeCuS_2 ,反应 I 在隔绝空气、高温条件下进行,硫和 FeCuS_2 发生反应生成 FeS_2 和 CuS ,化学方程式为 $\text{FeCuS}_2 + \text{S} \xrightarrow{\text{高温}} \text{FeS}_2 + \text{CuS}$ 。(3)因为在相同条件下, CuSO_4 的溶解度低于其他物质,所以向反应 III 后的溶液中加入稀硫酸的目的是使 CuSO_4 变成晶体析出。(4)根据流程图分析可知,该流程中结晶分离出 CuSO_4 晶体后,滤液中有 HCl 和 CuCl_2 ,可循环到反应 II,制得的硫酸可循环到结晶分离,滤渣分离出的 S 可循环到反应 I,可循环利用的物质有 CuCl_2 、 S 、 H_2SO_4 、 HCl 。(5)二氧化硫有毒,不能直接高空排放,否则会污染空气,应该用碱液吸收,A 错误;盐酸酸性大于亚硫酸,二氧化硫和 BaCl_2 不反应,则不能用二氧化硫和氯化钡溶液制取 BaSO_3 ,B 错误;二氧化硫是酸性氧化物、一水合氨是碱,二者反应生成亚硫酸铵,亚硫酸铵不稳定,易被氧化成硫酸铵,可用氨水吸收 SO_2 后,再经氧化制备硫酸铵,C 正确;二氧化硫和水反应生成的亚硫酸酸性大于碳酸,二氧化硫能和过量纯碱溶液反应生成亚硫酸钠,故可用纯碱溶液吸收 SO_2 的方法处理尾气,D 正确。

基础小专题 11 核外电子排布 电离能与电负性

角度一 核外电子排布

【经典真题·明考向】

 例 1 (1) $3d^3 4s^2$

(2) 四 VII B Cr

 (3) $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 5s & 5p & & \end{array}$

 (4) $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 3d & & & & \end{array}$

 【解析】(1) 钒是 23 号元素, 其基态原子价层电子排布式为 $3d^3 4s^2$ 。

 (2) Mn 的原子序数为 25, 位于元素周期表第四周期 VII B 族; 基态 Mn 原子的电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, 未成对电子数为 5, 同周期中, 基态原子未成对电子数比 Mn 多的元素是 Cr, 基态 Cr 原子的电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$, 有 6 个未成对电子。

 (3) Sn 位于元素周期表的第 5 周期第 IV A 族, 其基态原子的价层电子排布为 $5s^2 5p^2$, 所以其基态原子最外层轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 5s & 5p & & \end{array}$ 。

 (4) 基态 Fe^{2+} 的 3d 电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 3d & & & & \end{array}$ 。

例 2 (1) AB

(2) ① 2:1 (或 1:2) ② B

 【解析】(1) 根据原子核外电子排布规律, Ar 的基态原子电子排布方式只有 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 一种, A 项正确; Na 的第二电离能指气态基态 Na^+ 失去一个电子转化为气态基态正二价离子所需的最低能量, Na^+ 和 Ne 具有相同的电子层结构, Na^+ 的核电荷数大于 Ne, Na^+ 的原子核对外层电子的引力大于 Ne 的, 故 Na 的第二电离能 $>$ Ne 的第一电离能, B 项正确; Ge 的原子序数为 32, 基态 Ge 原子的简化电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$, C 项错误; 基态 Fe 原子的价层电子排布为 $3d^6 4s^2$, Fe 原子变成 Fe^+ , 优先失去 4s 轨道上的电子, D 项错误。

 (2) ① 基态 S 原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, 价层电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 3s & 3p & & \end{array}$, 则两种自旋状态的电子数之比为 2:1 (或 1:2)。② 由题给信息结合几种物质的结构可知, 主族元素形成的离子或配体中, 不存在未成对的电子, 故只需判断四种物质中 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 或 Cu^+ 是否含有未成对电子, 就可判断该物质是否属于顺磁性物质。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 中, Cu^+ 的价层电子排布为 $3d^{10}$, 不含未成对电子; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中 Cu^{2+} 的价层电子排布为 $3d^9$, 含未成对电子; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 和 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ 中, Zn^{2+} 的价层电子

 排布为 $3d^{10}$, 不含未成对电子。故具有顺磁性的物质为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, B 正确。

【最新模拟·精准练】

1. (1) 第五周期第 VI B 族

(2) p (3) 第四周期第 IV B 族 (4) 15

 【解析】(1) 基态 Mo 原子的价层电子排布为 $4d^5 5s^1$, 则 Mo 在元素周期表中的位置为第五周期第 VI B 族。

 (4) 基态原子的空间运动状态数即轨道数。Cu 是 29 号元素, 基态铜原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, 核外电子共占据 15 个电子轨道, 即铜原子电子的空间运动状态为 15 种。

 2. (1) $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 3d & & & & \end{array}$ $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 4s \end{array}$ (2) D (3) $4s^2 4p^4$

 【解析】(1) 钒元素的原子序数为 23, 基态原子的价层电子排布为 $3d^3 4s^2$, 其价层电子的轨道表示式为

 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 3d & & & & \end{array}$ $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 4s \end{array}$ 。

(2) A 项为基态原子, B、C、D 项均为激发态原子, D 项原子的能量最高。

 (3) 基态硒是第四周期第 VI A 族元素, 主族元素价层电子数等于最外层电子数, 故基态硒原子的价层电子排布为 $4s^2 4p^4$ 。

 3. (1) 6 (2) $3d^5$ (3) 2 (4) $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 6s & 6p & & \end{array}$

 【解析】(1) 钼元素的原子序数为 42, 电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$, 故未成对电子数为 6。

 (3) 基态铬原子价层电子排布为 $3d^5 4s^1$, 同周期基态钾原子和铜原子价层电子排布分别为 $4s^1$ 、 $3d^{10} 4s^1$ 。(4) 铊 ($_{81}\text{Tl}$) 与铝同主族, 即 Tl 位于第六周期第 III A 族, 故基态 Tl 原子的价层

 电子轨道表示式为 $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 6s & 6p & & \end{array}$ 。

角度二 电离能 电负性

【经典真题·明考向】

例 1 CD

 【解析】同一周期主族元素, 从左到右电负性依次增强, 故电负性顺序为 $\text{O} > \text{N} > \text{B}$, A 错误; 核外电子排布相同的离子, 核电荷数越大, 离子半径越小, 故离子半径顺序为 $\text{P}^{3-} > \text{S}^{2-} > \text{Cl}^-$, B 错误; 同一周期, 从左到右元素的第一电离能总体呈增大的趋势, 但第 V A 族元素的第一电离能大于同周期相邻元素, 故第一电离能顺序为 $\text{Ge} < \text{Se} < \text{As}$, C 正确; Cr 是 24 号元素, 基态 Cr^{2+} 的简化电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^4$, D 正确。

 例 2 C 【解析】侯氏制碱法主反应的化学方程式为 $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$, 则可推出 W、X、Y、Z、Q、R 分别为 H 元素、C 元素、N 元素、O 元素、Na 元素、Cl 元素。一般原子的电子层数越多半径越大, 电子层数相同时, 核电荷数越大, 半径越小, 则原子半径: $\text{H} < \text{N} < \text{C}$, 故 A 错

误;同周期从左到右元素第一电离能呈增大趋势,但第ⅡA族、ⅤA族元素的第一电离能大于同周期相邻元素,则第一电离能: $C < O < N$,故B错误; O_2 、 O_3 、 Cl_2 为分子晶体,相对分子质量越大,沸点越高,三者常温下均为气体,Na常温下为固体,则沸点: $O_2 < O_3 < Cl_2 < Na$,故C正确;同周期主族元素,从左往右电负性逐渐增大,同主族元素,从上到下电负性逐渐减小,电负性: $Na < H < Cl$,故D错误。

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

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

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

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

(2)S和O为同主族元素,O原子核外有2个电子层,S原子核外有3个电子层,O原子半径小,原子核对最外层电子的吸引力大,不易失去1个电子,即O的第一电离能大于S的第一电离能。

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

【最新模拟·精准练】

1. D **【解析】**基态Y、Z原子核外电子均有5种空间运动状态,是指有5个电子运行轨道即1s轨道、2s轨道和2p的3个轨道均有电子运行,因此Y、Z为N、O、F三种元素中的两种,根据化合物结构,Y、Z分别为N、O,又因为Y与M同主族,Z与W同主族,则M、W分别为P、S、X、Y、Z同周期且X形成4个共价键,则X为C,Q形成1个共价键,则Q为H。元素非金属性越强,其电负性越大,则电负性: $O > S > P$,A项错误;同周期元素从左向右第一电离能呈增大的趋势,第ⅤA族元素的原子最高能级处于半充满稳定结构,不易失去电子,比同周期相邻元素的第一电离能大,则第一电离能: $N > O > C$,B项错误;Y和Z的简单氢化物分别为 NH_3 和 H_2O ,氨分子键角为 107° ,而水分子键角为 105° ,Y和Z的简单氢化物的键角 $NH_3 > H_2O$,C项错误;H、C、N三种元素组成的化合物可以是HCN,也可以是 CH_3NH_2 ,前者呈酸性、后者呈碱性,D项正确。

2. (1)4:1 哑铃

(2) $F > P > Li$ 基态P原子的价层电子排布为 $3s^2 3p^3$,3p能级处于半充满状态,相对稳定,不易得到一个电子,P元素的第一电子亲和能小于Si

【解析】(1)P是15号元素,其基态原子核外电子排布式为 $[Ne]3s^2 3p^3$,基态P原子中3p能级有3个电子,分占3个简并轨道,则未成对电子数为3,成对电子数为12,成对与未成对电子数之比为 $12:3=4:1$;其原子核外电子占据的最高能级为3p,其电子云轮廓图为哑铃形。(2)同周期主族元素从左到右电负性逐渐增大,同主族元素从上到下电负性逐渐减小,因此Li、F、P三种元素的电负性由大到小的顺序是 $F > P > Li$;第一电子亲和能越大,原子越易得电子,第一电子亲和能: $P <_{14}Si$ 的原因为基态P原子的价层电子排布为 $3s^2 3p^3$,3p能级处于半充满状态,相对稳定,不易结合一个电子,P元素的第一电子亲和能小于Si。

3. (1)As的4p轨道为半充满稳定状态,第一电离能大于同周期相邻元素

(2)① Fe^{2+} 的价层电子排布为 $3d^6$,再失去1个电子形成 $3d^5$ 半充满的稳定结构,故易被氧化 ② $N > O > C$

【解析】(1)同一周期随着原子序数变大,第一电离能呈增大趋势,但As的4p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As的第一电离能比Se大。

(2)① Fe^{2+} 的价层电子排布为 $3d^6$, Fe^{3+} 的价层电子排布为 $3d^5$,则 Fe^{2+} 易被氧化为 Fe^{3+} 的原因: Fe^{2+} 的价层电子排布为 $3d^6$,再失去1个电子形成 $3d^5$ 半充满的稳定结构,故易被氧化;②同周期从左到右第一电离能呈增大趋势,N原子2p轨道为半满状态,第一电离能比同周期相邻元素大,所以C、N、O元素的第一电离能由大到小的顺序是 $N > O > C$ 。

基础小专题12 化学键 配位键和配合物

【经典真题·明考向】

例1 (1)bd (2)8 分子晶体 (3)abd

【解析】(1) CaC_2 俗称电石,其为离子化合物,由 Ca^{2+} 和 C_2^{2-} 构成,两种离子间存在离子键, C_2^{2-} 中两个C原子之间存在非极性共价键,因此,该化合物中不存在的化学键类型为极性共价键和配位键,故选bd。(2)单键均为 σ 键,双键含有1个 σ 键和1个 π 键,三键含有1个 σ 键和2个 π 键,由 $Ni(CO)_4$ 的结构可知,4个配体CO与中心原子Ni形成的4个配位键均为 σ 键,而每个配体CO中含有1个 σ 键和2个 π 键,因此1个 $Ni(CO)_4$ 分子中含有8个 σ 键。 $Ni(CO)_4$ 的沸点为 $43^\circ C$,比较低,结合其结构可知该物质由分子构成,因此其晶体类型为分子晶体。(3)Si—Cl极性更大,则Si—Cl更易断裂,因此, $SiCl_4$ 比 CCl_4 易水解,a有关;Si的原子半径更大,因此, $SiCl_4$ 中的共用电子对更加偏向于Cl,从而导致Si—Cl极性更大,且Si原子更易受到水电离出的 OH^- 的进攻,因此 $SiCl_4$ 比 CCl_4 易水解,b有关;通常键能越大,化学键越稳定且不易断

裂,因此, Si—Cl 键能更大不能说明 Si—Cl 更易断裂,故不能说明 SiCl_4 比 CCl_4 易水解, c 无关; Si 有更多的价层轨道,因此更易与水电离出的 OH^- 形成化学键,从而导致 SiCl_4 比 CCl_4 易水解, d 有关。

例 2 ③ +2 配位

【解析】 已知酞菁分子中所有原子共平面,则其分子中所有的 C 原子和所有的 N 原子均为 sp^2 杂化,且分子中存在大 π 键,其中标号①和②的 N 原子均有一对电子占据了 1 个 sp^2 杂化轨道,其 p 轨道只能提供 1 个电子参与形成大 π 键,标号③的 N 原子的 p 轨道能提供 1 对电子参与形成大 π 键。钴酞菁分子中,失去了 2 个 H^+ 的酞菁离子与钴离子通过配位键结合成分子,可知其中钴离子的化合价为 +2。

【最新模拟·精准练】

1. B **【解析】** OF_2 中心原子 O 的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (6 - 2 \times 1) = 4$, 则 OF_2 的 VSEPR 模型为四面体形, A 正确。

F 的电负性大于 N, N—F 中成键电子对偏向 F, 导致 NF_3 中的 N 原子核对孤电子对的吸引力增强, 难以形成配位键, 则 NF_3 不易与 Cu^{2+} 形成配离子, B 错误。NaF 中的 Na^+ 、 F^- 的电荷数与 $\left[\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \end{array} \right]^+$ BF_4^- 中的阳、阴离子的电荷数相同, 但 Na^+ 、 F^- 的半径小, NaF 的离子键更强, 熔、沸点更高, 则 $x < 993$ 、 $y < 1695$; OF_2 和 NF_3 均为分子晶体, NF_3 的相对分子质量大于 OF_2 的相对分子质量, 相对分子质量越大, 物质的熔、沸点就越高, 则 $m > -223.8$ 、 $n > -144.8$, C 正确。

$\left[\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \end{array} \right]^+$ 与 BF_4^- 的相互作用为离子键, $\left[\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \end{array} \right]^+$ 中存在极性键和非极性键, BF_4^- 中存在极性键, D 正确。

2. (1) N_2O 存在两个大 π 键 (Π_3^4), NO_2 中只有一个大 π 键 (Π_3^4), 故 N_2O 中 N—O 共价键大, 键长短
(2) < (3) 端基

【解析】 (1) N_2O 的结构式为 $\text{N}=\text{N}=\text{O}$, 中心 N 原子采取 sp 杂化, N_2O 中存在 2 个 Π_3^4 大 π 键; NO_2 是 V 形分子, 且存在 Π_3^4 大 π 键, N_2O 中 N—O 的键长比 NO_2 中 N—O 键长短, 是因为 N_2O 存在两个大 π 键 (Π_3^4), NO_2 中只有一个大 π 键 (Π_3^4), N_2O 中 N—O 键键能大, 键长短。(2) ①中 N—N 两个氮原子均为两个 p 轨道的电子参与形成两个 Π 键, 剩下一个 p 轨道和 s 轨道形成 sp 杂化轨道, ②中右边的 N, 只形成 1 个 Π 键, 两个 p 轨道和一个 s 轨道形成 sp^2 杂化轨道, 因此键长 ① < ②。

(3) 配位原子需要提供孤电子对与其他原子形成配位键, 则 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 常作为配体与金属阳离子形成配合物, 除 O 原子外可作配位原子的是端基 S 原子。

基础小专题 13 杂化类型与分子空间结构判断

键角的大小比较

角度一 杂化类型与分子空间结构判断

【经典真题·明考向】

例 1 A **【解析】** VSEPR 模型是价层电子对的空间结构模型, 而分子的空间结构指的是成键电子对的空间结构, 不包括孤电子对, 当中心原子无孤电子对时, 二者空间结构相同, 当中心原子有孤电子对时, 二者空间结构不同, 故 A 错误; 元素的性质随着原子序数的递增而呈周期性的变化, 这一规律叫元素周期律, 元素性质的周期性变化是元素原子的核外电子排布周期性变化的必然结果, 故 B 正确; 在一个原子轨道里, 最多只能容纳 2 个电子, 它们的自旋相反, 这个原理被称为泡利原理, 故 C 正确; 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道混杂形成 4 个新的能量相同、方向不同的轨道, 称为 sp^3 杂化轨道, 故 D 正确。

例 2 A **【解析】** 由所给分子结构图可知, P 和 Q 呈平面六元并环结构, 正电中心与负电中心重合, 都是非极性分子, A 错误; 同周期元素, 从左到右第一电离能呈增大趋势, 则第一电离能由小到大的顺序为 $\text{B} < \text{C} < \text{N}$, 故 B 正确; 由所给分子结构可知, P 分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, Q 分子式为 $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{H}_{12}$, 1 个 P 分子、1 个 Q 分子均含 156 个电子, 故 1 mol P 和 1 mol Q 所含电子数目相等, C 正确; 由所给分子结构可知, P 和 Q 分子中 C、B 和 N 均与三个原子成键, P 和 Q 分子呈平面六元并环结构, 故 P 和 Q 分子中 C、B 和 N 均为 sp^2 杂化, D 正确。

例 3 (1) C sp^3 (2) ①平面三角形 ② sp^3 杂化
(3) 正四面体形 sp^2

【解析】 (1) 一种光刻胶薄膜成分为聚甲基硅烷 $\left[\text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]_n$, 含

C、Si、H 三种元素, 其电负性大小: $\text{C} > \text{H} > \text{Si}$, 则电负性最大的元素是 C, 硅原子与周围的 4 个原子形成共价键, 没有孤电子对, 价层电子对数为 4, 则硅原子的杂化轨道类型为 sp^3 。

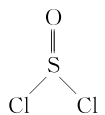
(2) ① SnCl_2 的中心原子 Sn 的价层电子对数为 $2 + \frac{4 - 2 \times 1}{2} = 3$, 有 1 个孤电子对, VSEPR 模型是平面三角形。② SnCl_4 的中心原子 Sn 的价层电子对数为 $4 + \frac{4 - 4 \times 1}{2} = 4$, 所以 Sn 采用 sp^3 杂化方式, 则 SnCl_4 的 Sn—Cl 键是由锡的 sp^3 杂化轨道与氯的 3p 轨道重叠形成 σ 键。(3) BF_4^- 中 B 形成 4 个 σ 键 (其中有 1 个配位键), 为 sp^3 杂化, BF_4^- 的空间构型为正四面体形; 咪唑环存在 Π_3^6 大 π 键, N 原子形成 3 个 σ 键, 剩余价电子参与形成大 π 键, 无孤电子对, 杂化方式为 sp^2 。

【最新模拟·精准练】

1. B **【解析】** CH_4 和 P_4 的空间结构都是正四面体形, 但甲烷分子键角为 $109^\circ 28'$, 白磷分子键角为 60° , 故 A 错误; OF_2 与 H_2O 中心原子的价层电子对数都是 4, 孤电子对数均为 2, 空间结构都是 V 形, O 和 F 的电负性差值小于 O 与 H 的电负

性差值,所以 OF_2 的极性较小,故 B 正确;由图可知 Al_2Cl_6 中 Al 为 sp^3 杂化, AlCl_3 中 Al 为 sp^2 杂化,两者中 Al 的杂化方式不相同,故 C 错误; PCl_3 中心原子的杂化方式为 sp^3 , BCl_3 中心原子的杂化方式为 sp^2 , PCl_3 中所有原子均满足 8 电子结构,但 BCl_3 中的 B 不满足 8 电子结构,故 D 错误。

2. B 【解析】 $\text{SO}(\text{NH}_2)_2$ 、 NH_3 含有电负性较强的 N,与 H_2O

中的 H 可形成氢键,A 正确; SOCl_2 的结构式为 , S

的价层电子对数为 4,孤电子对数为 1,则其空间结构为平面三角形,B 错误; S_2Cl_2 中 S 的价层电子对数为 $2+2=4$,则 S_2Cl_2 中 S 的杂化轨道类型为 sp^3 ,C 正确;硫氮化合物 S_4N_4 不溶于水,可溶于 CS_2 ,根据“相似相溶”规律,推测其为非极性分子,D 正确。

角度二 键角的大小比较

【经典真题·明考向】

例 1 D 【解析】 NH_3 中心 N 原子的价层电子对数 $=3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=3+1=4$,为 sp^3 杂化,键角为 107° , NO_3^- 中心 N 原子的价层电子对数 $=3+\frac{1}{2}\times(5+1-3\times2)=3+0=3$,为 sp^2 杂化,键角为 120° ,故键角: $\text{NH}_3 < \text{NO}_3^-$,A 项错误; NH_2OH 为分子晶体, $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ 为离子晶体,故熔点: $\text{NH}_2\text{OH} < [\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$,B 项错误;由题目信息可知, 25°C 下, $K_b(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) > K_b(\text{NH}_2\text{OH})$,故 NH_2OH 的碱性比 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 弱,同浓度的水溶液中, $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解程度,二者水解均使溶液显酸性,同浓度水溶液的 pH: $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl} < \text{NH}_4\text{Cl}$,C 项错误;O 的电负性大于 N, O—H 的极性大于 N—H,故羟胺分子间氢键的强弱: $\text{O—H}\cdots\text{O} > \text{N—H}\cdots\text{N}$,D 项正确。

例 2 (1) $>$ $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 中 Ga 为 sp^2 杂化,为平面结构,而 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ 中 Ga 为 sp^3 杂化,为四面体结构
(2) $\text{sp}^2 >$ ClO_2 分子中 Cl—O 键的键长小于 Cl_2O 中 Cl—O 键的键长, ClO_2 分子中既存在 σ 键,又存在大 π 键,原子轨道重叠的程度较大,而 Cl_2O 只存在 σ 键,因此 ClO_2 中 Cl—O 的键长较小

【解析】 (1) 分子中的 C—Ga—C 键角: $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 >$ $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$, 其原因是 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 中 Ga 为 sp^2 杂化,为平面结构,而 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{Et}_2\text{O})$ 中 Ga 为 sp^3 杂化,为四面体结构, sp^3 杂化轨道的夹角小于 sp^2 杂化轨道。(2) 由 ClO_2 中存在 Π_3 可以推断,其中 Cl 原子提供 1 对电子,有一个 O 原子提供 1 个电子,另一个 O 原子提供 1 对电子,这 5 个电子处于相互平行的 p 轨道中形成大 π 键,Cl 原子提供孤电子对与其中一个 O 原子形成配位键,与另一个 O 原子形成的是普通的共价键(σ 键,这个 O 原子只提供了一个电子参与形成大 π 键),则 Cl 原子还有 1 个孤电子对,Cl 原子的价层电子对数为

3,则 Cl 原子的轨道杂化方式为 sp^2 ; Cl_2O 中心原子为 O, O 原子的价层电子对数为 $2+\frac{6-2\times1}{2}=4$,有 2 个孤电子对,因此, O 原子的杂化方式为 sp^3 ,根据价层电子对互斥模型可知,价层电子对数=4 时, VSEPR 模型为四面体形,价层电子对数=3 时, VSEPR 模型为平面三角形, sp^2 杂化的键角一定大于 sp^3 的,因此,虽然 ClO_2 和 Cl_2O 均为 V 形结构,但 O—Cl—O 键角大于 Cl—O—Cl 键角,孤电子对对成键电子对的排斥作用也改变不了这个结论。 ClO_2 分子中既存在 σ 键,又存在大 π 键,原子轨道重叠的程度较大,而 Cl_2O 只存在 σ 键,因此 ClO_2 中 Cl—O 的键长较小。

【最新模拟·精准练】

1. D 【解析】 孤电子对数越多,排斥力越大,键角越小, ClO_2^- 中 Cl 的孤电子对数为 $\frac{1}{2}\times(7+1-2\times2)=2$, IO_3^- 中 I 的孤电子对数为 $\frac{1}{2}\times(7+1-3\times2)=1$, BrO_4^- 中 Br 的孤电子对数为 $\frac{1}{2}\times(7+1-4\times2)=0$,故键角: $\text{ClO}_2^- < \text{IO}_3^- < \text{BrO}_4^-$, A 错误; AlF_3 是离子化合物, AlCl_3 为共价化合物,是平面三角形分子,B 错误;基态 F 原子核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^5$,则基态 F 原子核外电子的空间运动状态有 5 种,C 错误; ClO_2^- 中 Cl 的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times(7+1-2\times2)=4$, IO_3^- 中 I 的价层电子对数为 $3+\frac{1}{2}\times(7+1-3\times2)=4$, BrO_4^- 中 Br 的价层电子对数为 $4+\frac{1}{2}\times(7+1-4\times2)=4$,故卤素原子的杂化方式都是 sp^3 杂化,D 正确。

2. D 【解析】 $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ 中每个 N 原子周围均形成了 3 个 σ 键还有一个孤电子对,价层电子对数为 4,故 N 的杂化方式为 sp^3 杂化,A 正确;构象 a 的正电中心与负电中心重合,为非极性分子,而构象 b 才为极性分子,B 正确; $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ 中存在分子间氢键,沸点更高,C 正确;两种分子中, N 和 O 均为 sp^3 杂化, $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ 中 N 原子的孤电子对数为 1,而 H_2O_2 中 O 原子的孤电子对数为 2,孤电子对数越多,对成键电子对的斥力越大,键角越小,D 错误。

3. (1) $\text{SiH}_4 > \text{PH}_3 > \text{H}_2\text{S}$ 三者都是 sp^3 杂化, H_2S 、 PH_3 的中心原子分别有 2 个、1 个孤电子对, SiH_4 的中心原子无孤电子对,而孤电子对数越多,对成键电子对的排斥力越大,导致 H_2S 的键角最小, PH_3 次之, SiH_4 最大
(2) $\text{sp} > \text{sp}^2 >$
(3) $\text{sp}^3 <$ F 的电负性大于 Cl, S—F 成键电子对间的斥力小

【解析】 (1) H_2S 、 PH_3 、 SiH_4 三者中心原子都是 sp^3 杂化, H_2S 、 PH_3 的中心原子分别有 2 个、1 个孤电子对, SiH_4 的中心原子无孤电子对,而孤电子对数越多,对成键电子对的排斥力越大,键角越小,则 H_2S 的键角最小, PH_3 次之, SiH_4 最

大,则键角: $\text{SiH}_4 > \text{PH}_3 > \text{H}_2\text{S}$ 。(2) N_2O 的结构式为 $\text{N}=\text{N}=\text{O}$,中心 N 原子采取 sp 杂化, N_2O 中存在 2 个 Π_3^4 大 π 键; NO_2 是 V 形分子,且存在 Π_3^4 大 π 键,则 NO_2 中 N 原子采取 sp^2 杂化, $\text{N}-\text{N}-\text{O}$ 键角大于 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 键角。

(3) SO_2F_2 中 S 的价层电子对数为 4,则其杂化方式为 sp^3 ; F 的电负性大于 Cl,则 SO_2F_2 中 $\text{S}-\text{F}$ 的共用电子对更加偏向于 F,共价键斥力较小,键角较小,即 $\text{F}-\text{S}-\text{F}$ 键角 $<$ 硫酰氯 (SO_2Cl_2) 中的 $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$ 键角;原因是 F 的电负性大于 Cl, $\text{S}-\text{F}$ 成键电子对间的斥力小。

基础小专题 14 简单晶体结构分析及性质

【经典真题·明考向】

例 1 C 【解析】24K 金的质量分数为 100%,则 18K 金的质量分数为 $\frac{18}{24} \times 100\% = 75\%$, I 中 Au 和 Cu 原子个数比为 1:1,则 Au 的质量分数为 $\frac{197}{197+64} \times 100\% \approx 75\%$, A 正确。II 中 Au 处于立方体的八个顶角, Cu 处于晶胞面心,则 Au 的配位数为 $3 \times 8 \times \frac{1}{2} = 12$, B 正确。设 III 的晶胞参数为 a , Au-Cu 的核间距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$, Au-Au 的最小核间距也为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$,二者最小核间距相等, C 错误。I 中, Au 处于内部, Cu 处于晶胞的八个顶角, Au 与 Cu 原子个数比为 1:1; II 中, Au 处于晶胞的八个顶角, Cu 处于面心, Au 与 Cu 原子个数比为 $(8 \times \frac{1}{8}) : (6 \times \frac{1}{2}) = 1:3$; III 中, Au 处于晶胞的面心, Cu 处于顶角, Au 与 Cu 原子个数比为 $(6 \times \frac{1}{2}) : (8 \times \frac{1}{8}) = 3:1$, D 正确。

例 2 D 【解析】LiH 中 H 元素为 -1 价, CN_2^{2-} 中 N 元素为 -3 价, C 元素为 +4 价,根据反应 $2\text{LiH} + \text{C} + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Li}_2\text{CN}_2 + \text{H}_2$ 可知, H 元素由 -1 价升高到 0 价, C 元素由 0 价升高到 +4 价, N 元素由 0 价降低到 -3 价,由此可知还原剂是 LiH 和 C,故 A 正确;根据均摊法可知,晶胞中 CN_2^{2-} 位于顶角和体内,个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,由化学式可知,晶胞中 Li^+ 有 4 个,则 Li^+ 位于晶胞的面上,故 B 正确;观察位于体心的 CN_2^{2-} 可知,与它最近且距离相等的 Li^+ 有 8 个,故 C 正确; CN_2^{2-} 的中心 C 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (4 + 2 - 2 \times 3) = 2$,可知 CN_2^{2-} 为直线形分子,故 D 错误。

例 3 B 【解析】根据题意,导电时 Li^+ 发生迁移,原空位处变为 Li^+ ,原 Li^+ 处变为空位,其他原子的位置不变,则 Ti 和 La 的价态不变, A 项正确;根据“均摊法”,在题图立方晶胞中, Ti 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个, O 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$ 个, La 或 Li 或空位有 1 个,若 $x = \frac{1}{3}$,则 La 和空位共有 $\frac{2}{3}$ 个,其中 La 的

个数为 y ,结合正负化合价代数和为 0, $(+1) \times \frac{1}{3} + (+3) \times y + (+4) \times 1 + (-2) \times 3 = 0$,解得 $y = \frac{5}{9}$,则空位个数为 $\frac{1}{9}$, Li^+ 与空位数目不相等, B 项错误;由立方晶胞的结构可知,与体心最邻近的 O 原子数为 12,即位于棱心的 12 个 O 原子, C 项正确;导电时 Li^+ 移动方向与电流方向相同,则空位移动方向与电流方向相反, D 项正确。

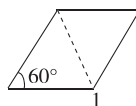
例 4 (1) 分子晶体 (2) ① 3 ② 0.25 乙

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

(2) ① 由 NaFeO_2 的晶胞图甲可知,每个晶胞中含有 Fe 的个数为 $4 \times \frac{1}{4} + 2 = 3$, Na 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 2 = 3$, O 的个数为 $8 \times \frac{1}{4} + 4 = 6$,即每个晶胞中 NaFeO_2 的单元数有 3 个。② 若“焙烧”温度为 700°C 时, $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) : n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 9:8$,生成纯相 $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$,则 $\frac{1-x}{1} = \frac{3}{4}$,解得 $x = 0.25$,该纯相为 $\text{Na}_{0.75}\text{FeO}_2$;三个图中 Fe、O 的个数不变,分别为 3、6,丙图中 Na 的个数为 $1 + 6 \times \frac{1}{8} = 1.75$, $\frac{1.75}{3} \neq \frac{3}{4}$,乙图中 Na 的个数为 $2 + 2 \times \frac{1}{8} = 2.25$, $\frac{2.25}{3} = \frac{3}{4}$,则该纯相可能的结构示意图为乙。

【最新模拟·精准练】

1. D 【解析】石墨单质片层内碳原子间通过共价键连接,故熔点较高, A 项错误;锂原子嵌入石墨烯层间无法阻隔水分子进入直接与其反应, B 项错误;根据晶胞结构均分理念计算, Li 位于顶角,晶胞含有 1 个 Li 原子,中间的碳原子环,有 8 个碳原子位于面上,有 2 个位于晶胞体内,晶胞中碳原子数共有 6 个,晶体的化学式为 LiC_6 , C 项错误;晶胞中 Li 原子层如图



, 1 号 Li 原子距其他 3 个 Li 原子的距离相等,则

距 Li 原子最近的同层 Li 原子有 6 个,不同层距离较远,故距离锂原子最近的 Li 原子有 6 个, D 项正确。

2. B 【解析】Ga、N 的价层电子排布分别是 $4s^2 4p^1$ 、 $2s^2 2p^3$, Ga、N 均属于 p 区元素,故 A 正确;图甲晶体结构中含有 $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$ 个 Ga, $6 \times \frac{1}{3} + 4 = 6$ 个 N,故 B 错误;以晶胞上平面中心的 Ga 原子为研究对象,可知:在该晶胞中 Ga 与 2 个 N 原子距离相等且最近,在该平面上边还存在 1 个晶胞,其中 Ga 与 2 个 N 原子距离相等且最近,故 Ga 原子的配位数是 4, C 正确;甲的晶体结构中 Ga 原子的配位数为 4,乙晶胞中 Ga 的配位数是 4,丙晶胞中 Ga 原子的配位数为 6,则三种晶体结构中 Ga 原子的配位数之比为 2:2:3, D 正确。

3. B 【解析】该晶体是由 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 与 O^{2-} 通过离子键形成的离子晶体,故 A 正确。由晶胞结构可知,1 个 A 晶格中有

4个 Mg^{2+} 在顶角,1个在体心,1个A中 Mg^{2+} 个数为 $1+4\times\frac{1}{8}=\frac{3}{2}$,1个B晶格中有4个 Mg^{2+} 在顶角,1个B中 Mg^{2+} 个数为 $4\times\frac{1}{8}=\frac{1}{2}$,则该晶胞中 Mg^{2+} 个数为 $\frac{3}{2}\times 4+\frac{1}{2}\times 4=8$;1个A晶格和1个B晶格中均含有4个 O^{2-} ,则该晶胞中 O^{2-} 个数为 $4\times 8=32$;每个B晶格中含有4个 Al^{3+} ,该晶胞中 Al^{3+} 个数为 $4\times 4=16$,该物质的化学式为 MgAl_2O_4 ,故B错误。由A晶格结构可知每个 Mg^{2+} 与4个 O^{2-} 紧相邻,其配位数为4,将A、B小晶格放入晶胞结构中,也可得 Mg^{2+} 的配位数为4,故C正确。两个 Mg^{2+} 之间最近的距离是A晶格结构中体心 Mg^{2+} 与顶角 Mg^{2+} 的距离,A晶格的边长为 $\frac{a}{2}$ pm,A晶格体对角线长度为 $\frac{\sqrt{3}a}{2}$ pm,两个 Mg^{2+} 之间最近的距离是该体对角线长度的一半,即 $\frac{\sqrt{3}a}{4}$ pm,故D正确。

能力小专题 15 晶胞计算

【经典真题·明考向】

例1 C 【解析】由 LaH_2 的晶胞结构可知,晶胞内8个小立方体的中心各有1个H原子,若以右侧面心La为研究对象,与之最近的H原子有8个,则La的配位数为8,故A正确; LaH_2 中,H和H的最短距离为晶胞边长的一半,即

281.05 pm , LaH_2 中,H和H的最短距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}\times 484.0\text{ pm}-107.9\text{ pm}\approx 101.7\text{ pm}$,则晶体中H和H的最短距离: $\text{LaH}_2>\text{LaH}_x$,故B正确;由题干信息可知,在 LaH_2 晶胞中,每个H结合4个H形成类似 CH_4 的结构得到 LaH_x ,这样的结构有8个, LaH_x 晶胞中共有40个H,除去顶角间直接相连的8个H,剩余32个H可形成笼状结构,但不是闭合的,故C错误; LaH_x 晶胞中含H质量为 $\frac{40}{6.02\times 10^{23}}\text{ g}$,晶胞的体积为 $(484.0\times 10^{-10}\text{ cm})^3=(4.84\times 10^{-8})^3\text{ cm}^3$,则 LaH_x 单位体积中含氢质量的计算式为 $\frac{40}{(4.84\times 10^{-8})^3\times 6.02\times 10^{23}}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,故D正确。

例2 C 【解析】根据晶胞结构可知,K个数为 $8\times\frac{1}{8}=1$,Ca个数为1,B个数为 $12\times\frac{1}{2}=6$,C个数为 $12\times\frac{1}{2}=6$,故该晶体最简化学式为 KCaB_6C_6 ,A正确;根据晶胞结构可知, Ca^{2+} 位于晶胞体心, K^+ 位于顶角,则晶体中与 K^+ 最近且距离相等的 Ca^{2+} 有8个,B正确;根据晶胞结构可知,晶胞中B和C原子构成6个四边形和8个六边形,共14个面,C错误;根据选项A分析可知,晶胞质量为 $\frac{217}{N_A}\text{ g}$,晶胞体积为 $a^3\times 10^{-30}\text{ cm}^3$,则其密度为 $\frac{2.17\times 10^{32}}{a^3\cdot N_A}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,D正确。

例3 D 【解析】根据题给晶胞结构,由均摊法可知,每个晶胞

中含有 $1+12\times\frac{1}{4}=4$ 个Bi,含有 $8+8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=12$ 个F,故该铋化物的化学式为 BiF_3 ,A正确;将晶胞均分为8个小立方体,由晶胞中M、N、P、Q点的截面图可知,晶胞体内的8个F位于8个小立方体的体心,以M为原点建立坐标系,令N的原子分数坐标为 $(0,0,1)$,与Q、M均在同一条棱上的F的原子分数坐标为 $(1,0,0)$,则T的原子分数坐标为 $(1,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$,S的原子分数坐标为 $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$,所以粒子S、T之间的距离为 $\sqrt{(1-\frac{1}{4})^2+(\frac{1}{2}-\frac{1}{4})^2+(\frac{1}{2}-\frac{3}{4})^2}\times a\text{ pm}=\frac{\sqrt{11}}{4}a\text{ pm}$,故B正确;由A项分析可知,每个晶胞中有4个Bi、12个F,晶胞体积为 $(a\text{ pm})^3=a^3\times 10^{-30}\text{ cm}^3$,则晶体密度为 $\rho=\frac{m}{V}=\frac{4\times(209+19\times 3)}{N_A\times a^3\times 10^{-30}}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}=\frac{1064}{N_A\times a^3\times 10^{-30}}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,故C正确;以晶胞体心处铋离子为分析对象,其与面心氟离子的距离为 $\frac{1}{2}a\text{ pm}$,其与体内氟离子的距离为 $\sqrt{(\frac{1}{4}a\text{ pm})^2\times 3}=\frac{\sqrt{3}}{4}a\text{ pm}<\frac{1}{2}a\text{ pm}$,则距离其最近且等距的氟离子位于晶胞体内,为将晶胞均分为8个小立方体后,每个小立方体的体心的氟离子,即有8个,故D错误。

例4 (1)①4 ② $\frac{v_2}{4v_1}$
(2) $2:1:1$ $8a^3$

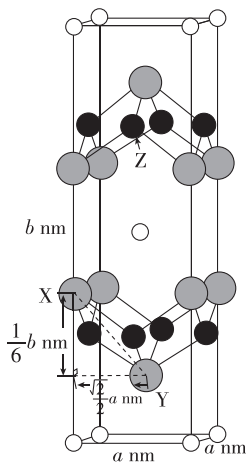
【解析】(1)①灰锡具有立方金刚石结构,所以每个Sn原子周围与它最近且距离相等的Sn原子有4个。②白锡晶胞中均摊可得Sn原子数目为2,而灰锡晶胞中均摊可得Sn原子数目为8,所以白锡和灰锡晶体的密度之比为 $\frac{2M}{N_A v_1}:\frac{8M}{N_A v_2}=\frac{v_2}{4v_1}$ 。(2)合金的晶体结构可描述为Ga与Ni交替填充在Co构成的立方体体心,形成如题图所示的结构单元,则两种结构各4个并交替排列形成的大立方体为晶胞,故晶胞中Ga、Ni个数均为4,Co个数为 $8\times\frac{1}{8}\times 8=8$,粒子个数最简比Co:Ga:Ni=2:1:1,晶胞棱长为 $2a\text{ nm}$,故晶胞的体积为 $8a^3\text{ nm}^3$ 。

【最新模拟·精准练】

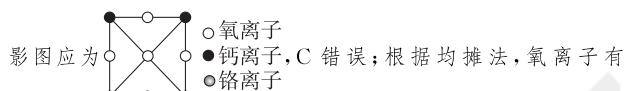
1. D 【解析】距离Fe原子最近且距离相等的Se原子有4个,故Fe原子的配位数为4,A错误;由晶胞结构可知分数坐标为 $(1,\frac{1}{2},\frac{3}{4})$ 的原子是Z原子,即Fe原子,B错误;晶胞中,Li个数为 $8\times\frac{1}{8}+1=2$,Fe个数为 $8\times\frac{1}{2}=4$,Se个数为 $8\times\frac{1}{4}+2=4$,晶胞的质量为 $m=\frac{7\times 2+56\times 4+79\times 4}{N_A}\text{ g}=\frac{554}{N_A}\text{ g}$,

晶胞体积为 $a^2b \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{5.54 \times 10^{23}}{a^2bN_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, C 错误; 如图所示, X、Y 两点间的距离 =

$$\sqrt{\left(\frac{1}{6}b \text{ nm}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ nm}\right)^2} = \frac{\sqrt{18a^2 + b^2}}{6} \text{ nm}, \text{D 正确}.$$



2. D 【解析】图甲中, 距离钙离子最近且等距离的氧离子有 12 个, 即钙离子的配位数为 12, A 错误; 由晶胞结构可知, 钙离子和氧离子的最近距离为晶胞面对角线长度的一半, 则晶胞面对角线长度为 $2a \text{ pm}$, 晶胞参数为 $\sqrt{2}a \text{ pm}$, 氧离子与铬离子间的最短距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ pm}$, B 错误; 该晶胞沿 z 轴方向的投影图应为



影图应为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个, 铬离子有 1 个, 钙离子有 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个, 故可得化学式为 CaCrO_3 , 晶胞参数为 $\sqrt{2}a \text{ pm}$, 晶胞体积 = $(\sqrt{2}a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3$, 根据 $\rho = \frac{m}{V}$, 晶体密度为 $\frac{40 + 52 + 16 \times 3}{N_A (\sqrt{2}a \times 10^{-10})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{140}{(\sqrt{2}a \times 10^{-10})^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, D 正确。

3. C 【解析】根据 a 点分数坐标, 可知 b 点原子分数坐标为 $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$, A 正确; 由图可知, 晶体中每个 Zn 周围距离最近的 As 原子有 4 个, B 正确; 1 个晶胞中有 4 个 LiZnAs , As 原子与 As 原子之间的最短距离为晶胞面对角线长度的一半, 设晶胞参数为 $a \text{ cm}$, 则 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times 147}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $a = \sqrt[3]{\frac{588}{\rho N_A}}$, 晶胞面对角线长度 = $\sqrt{2}a \text{ cm}$, 则 As 原子与 As 原子之间的最短距离 = $\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ cm} = \frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{588}{\rho N_A}} \text{ cm} = \frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{588}{\rho N_A}} \times 10^7 \text{ nm}$, C 错误; 1 个 Li 的体积为 $\frac{4}{3}\pi r^3 \text{ cm}^3$, 1 个晶胞中有 4 个 Li, 4 个 Li 的体积之和为 $\frac{16}{3}\pi r^3 \text{ cm}^3$, 晶胞体积为 $\frac{588}{\rho N_A} \text{ cm}^3$, 则晶胞中 Li 的空间利用率 = $\frac{16\pi r^3 \rho N_A}{3 \times 588} \times 100\%$, D 正确。

能力小专题 16 文字叙述型“位—构—性”推断

【经典真题·明考向】

例 1 A 【解析】W、X、Y、Z 的原子序数依次增加, 且 W、X、Y 属于不同族的短周期元素。W 的外层电子数是其内层电子数的 2 倍, 则 W 为 C 元素; 同周期中 II A 族和 V A 族元素的第一电离能都比左右相邻元素的高, 由于配合物 $\text{Y}_3[\text{Z}(\text{WX})_6]_2$ 中 Y 在外界, Y 可形成简单阳离子, 则 Y 属于金属元素, 故 X 和 Y 分别为 N 元素和 Mg 元素; Z 的 M 层未成对电子数为 4, 则其 3d 轨道上有 4 个不成对电子, 其价层电子排布为 $3d^6 4s^2$, 则 Z 为 Fe 元素, $\text{Y}_3[\text{Z}(\text{WX})_6]_2$ 为 $\text{Mg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 。W、X、Y、Z 四种元素的单质中, N 元素的单质形成分子晶体, Mg 和 Fe 均形成金属晶体, C 元素的单质既可以是金刚石(共价晶体)又可以是石墨(混合型晶体), 石墨和金刚石的熔点都比 Fe 高, A 不正确; X 的简单氢化物是 NH_3 , 中心 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 则 N 原子轨道杂化类型为 sp^3 , B 正确; Y 的氢氧化物是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 其属于中强碱且难溶于水, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浊液中存在沉淀溶解平衡: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$, NaCl 为强酸强碱盐, 其水溶液呈中性, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难溶于 NaCl 溶液, 由于 NH_4Cl 电离产生的 NH_4^+ 可以消耗 OH^{-} , 促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解, 因此 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可以溶于 NH_4Cl 溶液, C 正确; $\text{Mg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 中配体 CN^{-} 提供电子对与中心离子 Fe^{3+} 形成配位键, D 正确。

例 2 D 【解析】Q 是 ds 区元素, 焰色试验呈绿色, 则 Q 为 Cu 元素; 空间运动状态数是指电子占据的原子轨道数, 基态 X 原子的核外电子有 5 种空间运动状态, 则 X 为第二周期元素, 满足此条件的主族元素有 $\text{N}(1s^2 2s^2 2p^3)$ 、 $\text{O}(1s^2 2s^2 2p^4)$ 、 $\text{F}(1s^2 2s^2 2p^5)$; X、Y、Z 原子序数依次增大, 基态 Y、Z 原子有两个未成对电子, 若 Y、Z 为第二周期元素, 则满足条件的可能为 $\text{C}(1s^2 2s^2 2p^2)$ 或 $\text{O}(1s^2 2s^2 2p^4)$, C 原子序数小于 N, 所以 Y 不可能为 C, 若 Y、Z 为第三周期元素, 则满足条件的可能为 $\text{Si}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2)$ 或 $\text{S}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4)$, Y、Z 可与 Cu 形成 CuZY_4 , 而 O、Si、S 中只有 O 和 S 形成的 SO_4^{2-} 才能形成 CuZY_4 , 所以 Y、Z 分别为 O、S 元素, 则 X 只能为 N 元素; W 能与 X 形成 XW_3 , 则 W 为第 I A 族或第 VII A 族元素, 但 W 原子序数小于 N, 所以 W 为 H 元素, 综上所述, W、X、Y、Z、Q 分别为 H、N、O、S、Cu。W、Y、Z 分别为 H、O、S, S 单质常温下呈固态, 其沸点高于氧气和氢气, O_2 和 H_2 均为分子晶体, O_2 的相对分子质量大于 H_2 , O_2 的范德华力大于 H_2 , 所以沸点 $\text{O}_2 > \text{H}_2$, 即沸点 $\text{S} > \text{O}_2 > \text{H}_2$, 故 A 正确; Y、X 的简单氢化物分别为 H_2O 和 NH_3 , H_2O 的中心 O 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (6 - 2 \times 1) = 4$, 孤电子对数为 2, 空间结构为 V 形, 键角为 105° , NH_3 的中心 N 原子的价层电子对数为 $3 +$

$\frac{1}{2} \times (5-3 \times 1) = 4$, 孤电子对数为 1, 空间结构为三角锥形, 键角为 107° , 所以简单氢化物键角: $X > Y$, 故 B 正确; 硫酸铜溶液中逐渐通入氨, 氨不足时生成蓝色沉淀氢氧化铜, 氨过量时氢氧化铜溶解, 生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, 即反应过程中有蓝色沉淀产生, 故 C 正确; $\text{QZ}_2\text{X}_4\text{Y}_1\text{W}_{12}$ 为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, 其中铜离子提供空轨道、 NH_3 中的 N 原子提供孤电子对, 两者形成配位键, 配位原子为 N, 故 D 错误。

例 3 A 【解析】 Z_2 是氧化性最强的单质, 则 Z 是 F, X、Y、Z 相邻, 且 W、X、Y、Z 为原子序数依次增加的同一短周期元素, 则 X 为 N, Y 为 O, W 的核外电子数与 X 的价层电子数相等, 则 W 为 B。由分析可知, W 为 B, X 为 N, Z 是 F, WZ_3 为 BF_3 , XZ_3 为 NF_3 , BF_3 中心 B 原子的价层电子对数为 3, 无孤电子对, 空间结构为平面三角形, 为非极性分子, NF_3 中心 N 原子的价层电子对数为 4, 有一个孤电子对, 空间结构为三角锥形, 为极性分子, 则分子的极性: $\text{WZ}_3 < \text{XZ}_3$, A 正确; 由分析可知, X 为 N, Y 为 O, Z 是 F, 同一周期从左往右, 第一电离能呈增大趋势, 但是 N 原子的价层电子排布为 $2s^2 2p^3$, $2p$ 为半满稳定结构, 其第一电离能大于同周期相邻元素, 则第一电离能: $Y < X < Z$, B 错误; 由分析可知, W 为 B, X 为 N, Y 为 O, 则 X_2Y_3 为 N_2O_3 , W_2Y_3 为 B_2O_3 , 两种化合物中 N 和 B 的化合价都是 +3 价, 但是 N 的非金属性更强一些, 故 N_2O_3 的氧化性更强一些, C 错误; 由分析可知, X 为 N, Y 为 O, Z 为 F, 其中 N 对应的单质为氮气, 其中包含氮氮三键, 键能较大, D 错误。

【最新模拟·精准练】

- 1. B 【解析】** W、X、Y、Z 为原子序数依次增大的短周期主族元素, 其中仅 Y、Z 位于同一周期, 则 W 与 X 位于不同周期, X 的 s 轨道电子数是 p 轨道电子数的 2 倍, 则 X 为 C, 则 W 为第一周期即 H 元素, W、X 的最外层电子数之和等于 Y 的最外层电子数, 则 Y 为 P, 基态 Z 原子有 1 个未成对电子, 则 Z 为 Cl。根据同周期从左到右电负性逐渐增大, 同主族从上到下电负性逐渐减小, 则电负性: $Z > Y$, 故 A 正确; X 与 Z 形成的化合物为四氯化碳, 其空间结构是正四面体形, 故 B 错误; Y 为 P 元素, 根据同周期从左到右第一电离能呈增大趋势, 但第 II A 族大于第 III A 族, 第 V A 族大于第 VI A 族, 则 P 的第一电离能大于同周期相邻元素, 故 C 正确; H 的电子排布式为 $1s^1$, 则只有 W 元素处于 s 区, C、P、Cl 处于 p 区, 故 D 正确。
- 2. B 【解析】** E、M、X、Y 原子序数依次增大, M 的一种核素常用于测定文物的年代, 则 M 为 C, E 的基态原子最外层只有一种自旋方向的电子, E 为 H, Y 元素基态原子的价层电子排布是 $ns^2 np^{2n}$, 则 $n=2$, Y 为 8 号元素 O, 那么 X 为 N。Y 与 M 的简单氢化物分别为 H_2O 、 CH_4 , 水能形成分子间氢键导致其沸点大于甲烷, 但是 M 为有机物的骨架元素, 其氢化物种类繁多, 氢化物沸点不一定比水小, 故 A 错误。同周期主族元素从左到右, 金属性减弱, 非金属性变强, 元素的电负性变强, 元素的电负性: $X < Y$, 即 $N < O$, 故 B 正确。 NH_3 分子中

N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 1, 所以其结构为三角锥形; NO_3^- 中, N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5+1-3 \times 2}{2} = 3$, N 为 sp^2 杂化, 离子的空间结构为平面三角形, 故 C 错误。E、M、X、Y 形成的化合物有 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 等, 其含有离子键, 故 D 错误。

- 3. B 【解析】** W 原子核外 s 能级上的电子总数与 p 能级上的电子总数相等, 说明 W 为 O 元素或 Mg 元素; 0.1 mol M 单质与足量稀硫酸作用, 在标准状况下能产生 3.36 L H_2 , 说明转移的电子为 0.3 mol, 则 M 为 Al 元素; 常温下, M 的单质与 Z 的最高价氧化物对应的水化物的浓溶液作用, M 的表面会形成一层致密的氧化膜, Al 在冷的浓硝酸、浓硫酸中会钝化, 结合原子序数可知, Z 为 N 元素; 根据化合物 Y_2X_6 、 Z_2X_4 、 X_2W_2 中, 相应分子内各原子最外层电子都满足稳定结构, 说明 X 为 H 元素, Y 为 C 元素, W 为 O 元素, 因此 X、Y、Z、W、M 分别为 H、C、N、O、Al 元素。 AlCl_3 是共价化合物, 冶炼铝可以通过电解熔融的 Al_2O_3 , A 错误; 过氧化氢的结构式为 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, 既有极性键又有非极性键, B 正确; 氨气的沸点大于甲烷的沸点, 碳的氢化物有很多, 随着碳原子数目的增加, 沸点升高, C 错误; 一般电子层数越多, 原子半径越大, 同周期主族元素, 原子半径从左往右递减, 故原子半径: $\text{Al} > \text{C} > \text{N} > \text{O}$, D 错误。

能力小专题 17 结合结构式进行“位—构—性”推断

【经典真题·明考向】

- 例 1 D 【解析】** 主族元素 W、X、Y、Z 原子序数依次增大, X、Y 的价电子数相等, Z 的价电子所在能层有 16 个轨道, 则 Z 有 4 个能层。根据这 4 种元素形成的化合物的结构可以推断, W、X、Y、Z 分别为 H、O、S、K。W 和 Y 可以形成 H_2S , 其中 S 显 -2 价, 因此, 电负性 $\text{S} > \text{H}$, A 不正确; H_2SO_3 是中强酸, 而 H_2SO_4 是强酸, 因此, 在相同条件下, 后者的酸性较强, B 不正确; 基态 H 原子只有 1 个电子, 基态 O 原子的 $2p$ 轨道上有 4 个电子, 其中有 2 个未成对电子, 因此, 基态原子的未成对电子数 $\text{O} > \text{H}$, C 不正确; K 的氧化物溶于水且与水反应生成强碱 KOH, S 的氧化物溶于水且与水反应生成 H_2SO_3 或 H_2SO_4 , 因此, 氧化物溶于水所得溶液 pH 的大小关系为 $\text{K} > \text{S}$, D 正确。
- 例 2 D 【解析】** Y 可形成 5 个共价键, Z 可形成 3 个共价键, Z 和 Y 同族, Y 原子序数比 Z 大, 即 Z 为 N 元素, Y 为 P 元素, W 可形成 4 个共价键, W 原子序数比 N 小, 即 W 为 C 元素, R 可形成 1 个共价键, 原子序数比 C 小, 即 R 为 H 元素, X 可形成 2 个共价键, 原子序数在 N 和 P 之间, 即 X 为 O 元素, 综上: R 为 H 元素、W 为 C 元素、Z 为 N 元素、X 为 O 元素、Y 为 P 元素。由于 NH_3 可形成分子间氢键, 而 PH_3 不能, 因此沸点: $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$, 故 A 错误; W 为 C 元素、Z 为 N 元素, 由于非金属性: $\text{C} < \text{N}$, 因此最高价氧化物的水化物的酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{HNO}_3$, 故 B 错误; X 为 O 元素、Y 为 P 元素, 由于电负性: $\text{O} > \text{P}$, 故 C 错误; W 为 C 元素、Z 为 N 元素, 由于电负性: $\text{C} < \text{N}$, 故 D 正确。

HNO_3 ,故B错误;同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势,但第ⅡA族、第ⅤA族元素的第一电离能大于同周期相邻元素,即第一电离能: $\text{C}<\text{O}<\text{N}$,故C错误; NO_3^- 的中心原子价层电子对数为 $3+\frac{5+1-3\times 2}{2}=3$,无孤电子对,为平面三角形, CO_3^{2-} 的中心原子价层电子对数为 $3+\frac{4+2-3\times 2}{2}=3$,无孤电子对,为平面三角形,故D正确。

例3 A 【解析】W、X、Y、Z、Q均为短周期元素,且原子序数依次增大,分子中的所有原子均满足稀有气体的稳定电子构型,图中Z和Q形成2个共价键,且Z原子的电子数是Q的一半,故Z为O,Q为S,W形成1个化学键,原子序数最小,故W为H,X形成4个共价键,故X为C,Y形成3个共价键,而且原子序数介于C和O之间,故Y为N,据此解析。非金属性: $\text{O}>\text{S}$,故简单氢化物的稳定性: $\text{Z}(\text{O})>\text{Q}(\text{S})$,A正确;同一周期从左到右第一电离能呈现增大的趋势,故第一电离能: $\text{Y}(\text{N})>\text{X}(\text{C})$,B错误;基态原子中C的未成对电子数为2个,S的未成对电子数也为2个,故基态原子的未成对电子数: $\text{X}(\text{C})=\text{Q}(\text{S})$,C错误;主族元素中H原子半径最小,故原子半径: $\text{Z}(\text{O})>\text{W}(\text{H})$,D错误。

例4 C 【解析】由共价化合物的结构可知,W能形成4个共价键,Y形成2个共价键,X、Y、Z、W是原子序数依次增大的短周期元素,W的原子序数等于X与Y的原子序数之和,则X为C元素、Y为O元素、W为Si元素,由 $\text{—X}_2\text{Z}_6$ 可知,Z为F元素。同周期主族元素从左到右原子半径依次减小,则C、O、F的原子半径大小顺序为 $\text{C}>\text{O}>\text{F}$,A正确;同周期主族元素从左到右非金属性依次增强,同主族元素从上到下非金属性依次减弱,则C、O、Si的非金属性强弱顺序为 $\text{O}>\text{C}>\text{Si}$,B正确;位于元素周期表右上角的氟元素,其非金属性最强,氟单质具有很强的氧化性,C错误;原子序数为82的元素为铅元素,与硅元素都位于元素周期表第ⅣA族,D正确。

【最新模拟·精准练】

1. D 【解析】W、X、Y、Z为原子序数依次增大的短周期元素,Y与W同主族,Y形成5个共价键,W形成3个共价键,则W为N元素,Y为P元素;X、Z均形成1个共价键,结合原子序数可知,X为F元素,Z为Cl元素,以此解析解答。同周期元素从左向右第一电离能呈增大趋势,同主族元素从上到下第一电离能逐渐减小,则四种元素中,第一电离能最大的是X(F),故A错误;一般电子层数越多简单离子半径越大,电子层结构相同时,核电荷数越大简单离子半径越小,则简单离子半径: $\text{Y}>\text{Z}>\text{W}>\text{X}$,故B错误;W、Y的简单氢化物分别为氨气、磷化氢,氨气分子间存在氢键,导致氨气的沸点高于磷化氢,则W的简单氢化物的沸点比Y的简单氢化物的沸点高,故C错误; YZ_6 为 PCl_5 , PCl_5 的中心原子P的价层电子对数为 $5+\frac{5-5\times 1}{2}=5$,采用 sp^3d 杂化,且没有孤电子对,其空间结构为三角双锥,故D正确。

2. B 【解析】W、X、Y、Z、M均为短周期主族元素,且原子序数依次增大,W连接1个共价键,W为H元素,X连接4个共价键,X为C元素,Y连接4个共价键且阳离子带一个单位正电荷,Y为N元素,Z连接2个共价键,Z为O元素,M也连接2个共价键,M为S元素。 H_2O 和 NH_3 均能形成分子间氢键,且常温下 H_2O 为液态, NH_3 为气态,沸点 $\text{H}_2\text{O}>\text{NH}_3$,而 H_2S 不能形成氢键,则简单氢化物的沸点: $\text{H}_2\text{O}>\text{NH}_3>\text{H}_2\text{S}$,A错误;由H、C、N、S四种元素组成的 NH_4SCN 可与 Fe^{3+} 发生显色反应,B正确;C最高价氧化物对应的水化物为 H_2CO_3 , H_2CO_3 是二元弱酸,其电离出的 H^+ 抑制水的电离,C错误; CO_2 和 SO_2 都和澄清石灰水反应生成白色沉淀,且气体过量时沉淀都溶解,不能用澄清石灰水鉴别 CO_2 和 SO_2 ,D错误。

3. C 【解析】Z为第四周期元素,其基态原子未成对电子数为2,且价层电子的空间运动状态有6种,则其价层电子排布为 $3\text{d}^4 4\text{s}^2$,Z为Ni;M、W、X、Y为原子序数依次增大的短周期主族元素,最外层电子数之和为16,M只形成一个单键,原子序数最小,M为H;W形成了4个化学键、Y形成2个化学键,W为C、Y为O;W与Y的质子数之和是X的2倍,X为N;氮和镍形成配位键。同周期随着原子序数增大,元素的第一电离能呈增大趋势,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,同周期中第一电离能小于N的元素有Li、Be、B、C、O,共5种,A错误;氧的非金属性大于氮,则对应气态氢化物的还原性: $\text{NH}_3>\text{H}_2\text{O}$,B错误;氮和镍形成配位键,由图可知,1 mol该物质中含4 mol配位键,配位键的数目为 $4N_A$,C正确;镍为28号元素,D错误。

能力小专题18 物质结构对性质的影响、原因分析及表述

【经典真题·明考向】

例1 B 【解析】“分子客车”能装载多种稠环芳香烃,故芳烃与“分子客车”通过分子间相互作用形成分子聚集体——超分子,A项正确;“分子客车”的长为2.2 nm、高为0.7 nm,从长的方向观察,有与并四苯分子适配的结构,从高的方向观察则缺少合适结构,故平躺装载的稳定性大于直立装载的稳定性,B项错误;“分子客车”从长度来看,内部有6个六元环和2个五元环的长度,而苝的长度小于3个六元环的长度,故从分子大小看“分子客车”可装载2个苝,C项正确;苝、并四苯、蒽中 π 电子数逐渐增多,与“分子客车”的结合常数逐渐增大,而结合常数越大越稳定,故芳烃 π 电子数越多越有利于和“分子客车”结合,D项正确。

例2 D 【解析】正戊烷和新戊烷形成的晶体都是分子晶体,由于新戊烷支链多,其晶体排布不如正戊烷紧密,分子间作用力小,所以沸点较低,故A正确; AlF_3 为离子化合物,形成的晶体为离子晶体,熔点较高, AlCl_3 为共价化合物,形成的晶体为分子晶体,熔点较低,则 AlF_3 的熔点远高于 AlCl_3 ,故B正确;由于电负性 $\text{F}>\text{H}$, C—F 的极性大于 C—H ,使得

CF_3COOH 羧基上的羟基极性增强,更容易电离出氢离子,酸性增强,故 C 正确;相同温度下,碳酸氢钠在水中的溶解度比碳酸钠小,原因是 HCO_3^- 在水溶液中通过氢键形成双聚或多聚离子,与阴离子电荷无关,故 D 错误。

例 3 (1)FDCA 形成的分子间氢键更多

(2)  中含有 N—H,可以形成分子间氢键,从而使其沸点升高

【解析】(1)由 HMF 和 FDCA 的结构可知,HMF 和 FDCA 均能形成分子间氢键,但 FDCA 形成的分子间氢键更多,并且 FDCA 的相对分子质量大于 HMF,使得 FDCA 的熔点远

大于 HMF。(2)噻吩() 沸点低于吡咯() 的原因:

 中含有 N—H,可以形成分子间氢键,从而使其沸点升高。

【最新模拟·精准练】

1. D **【解析】** SiC 的硬度大于 Si 的原因是 Si—C 的键能大于 Si—Si,二者均属于共价晶体,与晶体类型无关,A 错误;分解温度: $\text{CH}_4 > \text{SiH}_4$,非金属性: $\text{C} > \text{Si}$,C—H 的键能大于 Si—H 的键能,B 错误; I_2 、 CCl_4 均为非极性分子, H_2O 为极性分子,根据“相似相溶”规律,可知 I_2 在 CCl_4 中的溶解度更大,C 错误;氟原子和氯原子都是吸电子基,氟元素的电负性大于氯元素,氟原子使得羧酸分子中羧基上的羟基极性较强,所以三氟乙酸电离出氢离子的能力强于三氯乙酸,其酸性强于三氯乙

酸,D 正确。

2. (1)HF (2)两者都是三角锥形的分子,N 的电负性大于 P,N 与 H 的电负性差值较 P 与 H 的电负性差值大
(3) OF_2 和 H_2O 均为 V 形分子,且 O 的孤电子对数均为 2,F 与 O 的电负性差值较 O 与 H 的电负性差值小

【解析】(1)F 的氢化物与 Cl 的氢化物结构相似,且属于双原子分子,组成分子的元素电负性差别越大,分子的极性越大,F 元素是电负性最大的元素,故 HF 的极性较大。

3. (1)D (2)大于 氟的电负性大于氢,F—C 的极性大于 H—C 的极性,导致三氟乙酸的羧基中的羟基的极性更大,更易电离出氢离子

【解析】(1) CH_2ClCOOH 和 CH_2FCOOH 中均含有卤素原子,卤素原子都是吸电子基团,故酸性比 CH_3COOH 强,F 的电负性强于 Cl,吸引电子能力强,则 CH_2FCOOH 酸性强于 CH_2ClCOOH 。(2)氟的电负性大于氢,F—C 的极性大于 H—C 的极性,导致三氟乙酸的羧基中的羟基的极性比乙酸羧基中羟基的极性更大,更易电离出氢离子,使三氟乙酸的酸性更强,故三氟乙酸的酸性大于乙酸的酸性。

4. (1)B—O 键能大于 B—B 和 B—H,所以更易形成稳定性更强的 B—O

(2) NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 均为离子晶体,离子半径: $r(\text{F}^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-) < r(\text{I}^-)$,离子键的强度依次减弱,所以熔点依次降低;而 TiF_4 为离子晶体, TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 均为分子晶体,故 TiF_4 熔点高于其他三者,由于相对分子质量: $\text{TiCl}_4 < \text{TiBr}_4 < \text{TiI}_4$,故熔点: $\text{TiCl}_4 < \text{TiBr}_4 < \text{TiI}_4$

专题四 反应变化与规律

能力小专题 19 新型化学电源

角度一 一次电池

【经典真题·明考向】

- 例 1** B **【解析】** Ag 失去电子发生氧化反应,作原电池负极,A 错误;电子由负极 Ag 经活性炭流向正极 Pt,B 正确;溶液为酸性,故 Pt 表面发生的电极反应为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$,C 错误;每消耗标准状况下 11.2 L 的 O_2 ,转移电子 2 mol,依据负极反应 $\text{Ag} - \text{e}^- + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$,可知最多去除 2 mol Cl^- ,D 错误。

- 例 2** B **【解析】** M 极上 Li 失去电子发生氧化反应,则 M 极为负极,电极反应式为 $\text{Li} - \text{e}^- = \text{Li}^+$,N 极为正极,发生还原反应,据此分析解答。海水中含有丰富的电解质,如氯化钠、氯化镁等,可作电解质溶液,A 正确;海水呈弱碱性,有溶解氧,发生的电极反应可能为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$,B 错误;Li 是活泼金属,易与水反应,玻璃陶瓷可防止水和 Li 接触,且玻璃陶瓷也可传导 Li^+ ,使 M 极产生的 Li^+ 向正极移动,形成闭合回路,C 正确;该电池不可充电,属于一次电池,D

正确。

【最新模拟·精准练】

1. B **【解析】** 由本题信息可知此电池为二次电池,根据电极 B 有氧气参与反应可以判断其为正极(充电时为阳极),则电极 A 为负极(充电时为阴极),负极反应式为 $4\text{S}_2^{2-} - 4\text{e}^- = 2\text{S}_4^{2-}$,正极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ 。放电过程中 I 室发生氧化反应,负电荷减少,电极 B 发生还原反应,负电荷增多,则 I 室 Na^+ 通过膜 a 迁移到 II 室,电极 B 产生的 OH^- 通过膜 b 迁移到 II 室,故膜 a 为阳离子交换膜,膜 b 为阴离子交换膜,故 A 错误;充电时, OH^- 被氧化得到 O_2 , S_4^{2-} 被还原为 S_2^{2-} ,总反应为 $4\text{OH}^- + 2\text{S}_4^{2-} = 4\text{S}_2^{2-} + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,故 B 正确;放电时, S_2^{2-} 转化为 S_4^{2-} ,所以左侧贮液室中含 S_4^{2-} 的多硫化电解质增加,故 C 错误;放电时,氧气和水反应产生 OH^- , Na^+ 通过膜 a 从 I 室进入 II 室, OH^- 通过膜 b 从右侧进入 II 室,所以 II 室及右侧贮液器中 NaOH 增加,故 D 错误。

2. B **【解析】** Li 为电池的负极, MnO_2 为电池的正极,电池的负极的电势小于正极,A 正确;若混有机溶剂用浓 NaOH

溶液替代,则Li与溶液中的水反应,B错误;Li为电池的负极,失电子变为锂离子,电极反应式为 $\text{Li}-\text{e}^{-}=\text{Li}^{+}$,C正确;外电路未接通时,电解质溶液中的离子进行无规则运动,不会定向移动,D正确。

角度二 燃料电池

【经典真题·明考向】

例1 C 【解析】由题中信息可知,葡萄糖与CuO反应生成 Cu_2O 与葡萄糖酸, Cu_2O 在b电极上失电子又生成CuO,则b电极为负极; O_2 在a电极上得电子转化为 OH^{-} ,则a电极为正极,电池总反应为 $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+\text{O}_2=2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$,A正确;在负极区葡萄糖被CuO氧化为葡萄糖酸,CuO被还原为 Cu_2O , Cu_2O 在b电极上失电子转化为CuO,因此,CuO通过 Cu(II) 和 Cu(I) 相互转变起催化作用,B正确;根据总反应可知,1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 参加反应时转移2 mol电子,18 mg $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的物质的量为0.1 mmol,则消耗18 mg葡萄糖时,理论上a电极有0.2 mmol电子流入,C错误;原电池中阳离子从负极移向正极,故 Na^{+} 迁移方向为 $\text{b}\rightarrow\text{a}$,D正确。

例2 C 【解析】碱性环境下,甲醇燃料电池总反应为 $2\text{CH}_3\text{OH}+3\text{O}_2+4\text{KOH}=2\text{K}_2\text{CO}_3+6\text{H}_2\text{O}$; $\text{N}_2\text{H}_4-\text{O}_2$ 清洁燃料电池总反应为 $\text{N}_2\text{H}_4+\text{O}_2=\text{N}_2+2\text{H}_2\text{O}$;偏二甲肼 $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]$ 中C和N的化合价均为-2价,H元素化合价为+1价,所以根据氧化还原反应原理可推知其燃料电池的总反应为 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2+4\text{O}_2+4\text{KOH}=2\text{K}_2\text{CO}_3+\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ 。放电过程为原电池工作原理,所以钾离子均向正极移动,A错误;根据上述分析可知, $\text{N}_2\text{H}_4-\text{O}_2$ 清洁燃料电池的产物为氮气和水,其总反应中未消耗KOH,所以KOH的物质的量不变,其他两种燃料电池中KOH的物质的量减小,B错误;理论放电量与燃料的物质的量和转移电子数有关,设消耗燃料的质量均为 $m\text{ g}$,则甲醇、 N_2H_4 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 放电量(物质的量表达式)分别是 $\frac{m\text{ g}}{32\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 6$ 、 $\frac{m\text{ g}}{32\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 4$ 、 $\frac{m\text{ g}}{60\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 16$,通过比较可知 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 理论放电量最大,C正确;根据转移电子数守恒和总反应式可知,消耗1 mol O_2 生成的氮气的物质的量为1 mol,在标准状况下为22.4 L,D错误。

【最新模拟·精准练】

- 1. D** 【解析】由总反应 $\text{CH}_4+2\text{O}_2=\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}$ 和图示可知b极为原电池正极,发生还原反应: $\text{O}_2+4\text{e}^{-}+4\text{H}^{+}=2\text{H}_2\text{O}$,a极为原电池负极,发生氧化反应: $\text{CH}_4-8\text{e}^{-}+2\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+8\text{H}^{+}$,A、B正确;原电池中阳离子移动向正极,则氢离子由a极通过固体酸膜传递到b极,C正确;原电池中正极电势高于负极,则a极上的电势比b极上的低,D错误。
- 2. D** 【解析】由图乙所示信息可知,Ⅱ室中C的化合价升高,发生氧化反应,Ⅱ室为负极室,电极反应为 $\text{CH}_3\text{COO}^{-}-8\text{e}^{-}+2\text{H}_2\text{O}=2\text{CO}_2\uparrow+7\text{H}^{+}$,Ⅰ室中N的化合价降低,发生还原反应,故为正极室,电极反应为 $2\text{NO}_3^{-}+12\text{H}^{+}+10\text{e}^{-}=$

$\text{N}_2\uparrow+6\text{H}_2\text{O}$,Ⅲ室中O的化合价降低,发生还原反应,故为阴极室,电极反应为 $\text{O}_2+4\text{e}^{-}+4\text{H}^{+}=2\text{H}_2\text{O}$ 。Ⅱ室中C的化合价升高被氧化,为负极室,则Ⅰ室和Ⅲ室均为正极室(故叫双阴极),电流由正极经导线到负极,A错误;Ⅱ室电极反应式为 $\text{CH}_3\text{COO}^{-}-8\text{e}^{-}+2\text{H}_2\text{O}=2\text{CO}_2\uparrow+7\text{H}^{+}$,B错误;Ⅱ室中氢离子向Ⅰ、Ⅲ室中移动,X、Y均为阳离子交换膜,C错误;若双阴极上各转移10 mol电子,由Ⅲ室电极反应可知,消耗 O_2 2.5 mol,由于已知Ⅲ室中 O_2 除了在电极上发生反应,还在溶液中参与了一个氧化还原反应:铵根离子和氧气发生氧化还原反应,故使得消耗氧气大于2.5 mol,D正确。

角度三 二次(充电)电池

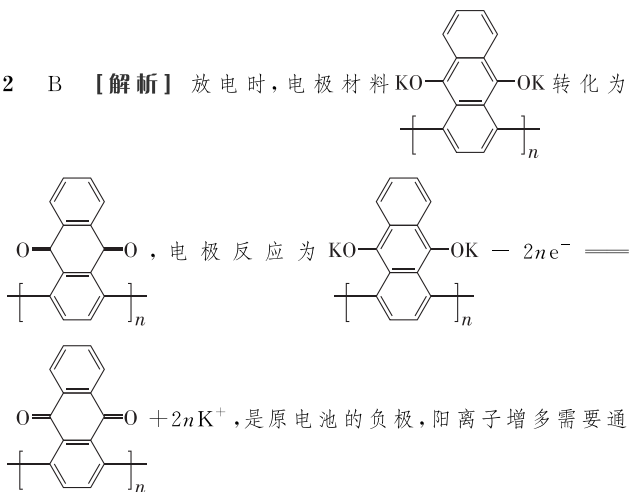
【经典真题·明考向】

例1 C 【解析】放电时 CO_2 转化为 MgC_2O_4 ,碳元素由+4价降低为+3价,发生还原反应,所以放电时,多孔碳纳米管电极为正极,Mg电极为负极,则充电时多孔碳纳米管电极为阳极,Mg电极为阴极。

电极	过程	电极反应式
Mg 电极	放电	$\text{Mg}-2\text{e}^{-}=\text{Mg}^{2+}$
	充电	$\text{Mg}^{2+}+2\text{e}^{-}=\text{Mg}$
多孔碳纳米管电极	放电	$\text{Mg}^{2+}+2\text{CO}_2+2\text{e}^{-}=\text{MgC}_2\text{O}_4$
	充电	$\text{MgC}_2\text{O}_4-2\text{e}^{-}=\text{Mg}^{2+}+2\text{CO}_2\uparrow$

根据以上分析,放电时正极反应式为 $\text{Mg}^{2+}+2\text{CO}_2+2\text{e}^{-}=\text{MgC}_2\text{O}_4$ 、负极反应式为 $\text{Mg}-2\text{e}^{-}=\text{Mg}^{2+}$,将放电时正、负电极反应式相加,可得放电时电池总反应: $\text{Mg}+2\text{CO}_2=\text{MgC}_2\text{O}_4$,故A正确;充电时,多孔碳纳米管是阳极,与电源正极连接,故B正确;充电时,Mg电极为阴极,电子从电源负极经外电路流向Mg电极,同时 Mg^{2+} 向阴极迁移,故C错误;根据放电时的总反应可知,每转移2 mol电子,有2 mol CO_2 参与反应,因此每转移1 mol电子,理论上可转化1 mol CO_2 ,故D正确。

例2 B 【解析】放电时,电极材料 $\text{KO}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{OK}$ 转化为



过阳离子交换膜进入②区;二氧化锰得到电子变成锰离子,是原电池的正极,电极反应为 $\text{MnO}_2+4\text{H}^{+}+2\text{e}^{-}=\text{Mn}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}$,阳离子减少,多余的阴离子需要通过阴离子交换膜进

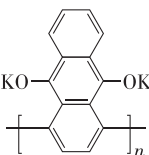
【经典真题·明考向】

例 1 D 【解析】由图可知,该装置为电解水制取氢气的装置,a 电极与电源正极相连,为电解池的阳极,b 电极与电源负极相连,为电解池的阴极,阴极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,阳极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,电解池总反应为 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$,据此解答。b 电极为阴极,发生还原反应,b 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,故 A 正确;该装置工作时阳极无 Cl_2 生成且 KOH 溶液的浓度不变,阳极发生的电极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,为保持 OH^- 浓度不变,则阴极产生的 OH^- 要通过离子交换膜进入阳极室,即离子交换膜应为阴离子交换膜,故 B 正确;PTFE 膜可透气但不透液态水,电解时电解槽中不断有水被消耗,海水中动能高的水分子即气态水而非液态水可穿过 PTFE 膜,为电解池补水,使 KOH 溶液的浓度不变,故 C 正确;由电解总反应可知,每生成 1 mol H_2 要消耗 1 mol H_2O ,生成 H_2 的速率为 $x \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$,则补水的速率也应是 $x \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$,故 D 错误。

例 2 B 【解析】由电解原理图可知,Ni 电极产生氢气,作阴极,发生还原反应,电解质溶液为 KOH 水溶液,则电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$;Pt 电极作阳极, $\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4$ 失去电子生成 $\text{C}_6\text{N}_{16}^{4-}$,电极反应为 $2\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4 + 8\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{N}_{16}^{4-} + 8\text{H}_2\text{O}$,同时,Pt 电极还伴随少量 O_2 生成,电极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。由分析可知,Ni 电极为阴极,Pt 电极为阳极,电解过程中,阴离子向阳极移动,即 OH^- 向 Pt 电极移动,A 错误; $\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4$ 在阳极失去电子生成 $\text{C}_6\text{N}_{16}^{4-}$,电解质溶液为 KOH 水溶液,电极反应为 $2\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4 + 8\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{N}_{16}^{4-} + 8\text{H}_2\text{O}$,B 正确;电解过程中发生的主要反应为 $2\text{C}_3\text{N}_8\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{N}_{16}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \uparrow$,反应消耗 OH^- ,生成 H_2O ,电解一段时间后,溶液 pH 降低,C 错误;根据 C 项主要电解反应可知,每生成 1 mol H_2 需要得到 2 mol e^- ,理论生成 0.5 mol $\text{K}_4\text{C}_6\text{N}_{16}$,但 Pt 电极伴随少量 O_2 生成,发生电极反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,则阳极失去的 2 mol e^- 有部分电子由 OH^- 放电产生 O_2 提供,所以生成的 $\text{K}_4\text{C}_6\text{N}_{16}$ 小于 0.5 mol,D 错误。

例 3 D 【解析】由图可知,右侧电极产生氢气,则右侧钛箔- MnO_x 电极为阴极,b 电极为负极,左侧钛网-PRT 电极为阳极,a 电极为正极,以此解题。由分析可知,a 为正极,b 为负极,则 a 端电势高于 b 端电势,A 错误;阴极发生反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,则理论上转移 2 mol e^- 时,生成 H_2 的质量为 2 g,B 错误;高选择性催化剂 PRT 可抑制 O_2 产生,则阳极上的电极反应式为 $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{HClO} + \text{H}^+$,结合阴极反应式可知,电解总反应为 $\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{HClO} +$

入②区,故③区为碱性溶液、b 电极是 KO-OK 电极,①

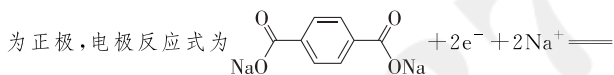


区为酸性溶液、a 电极是二氧化锰电极。充电时,b 电极上得到电子,发生还原反应,A 正确;充电时,外电源的正极与 a 电极相连,a 电极失去电子,电极反应式为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$,B 错误;放电时,①区溶液中多余的 SO_4^{2-} 向②区迁移,C 正确;放电时,a 电极的电极反应式为 $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$,D 正确。

例 3 B 【解析】该储能电池放电时,Pb 为负极,失电子结合硫酸根离子生成 PbSO_4 ,则多孔碳电极为正极,正极上 Fe^{3+} 得电子转化为 Fe^{2+} , H^+ 由左侧通过质子交换膜进入右侧;充电时,多孔碳电极为阳极, Fe^{2+} 失电子生成 Fe^{3+} , PbSO_4 电极为阴极, PbSO_4 得电子生成 Pb 和 SO_4^{2-} , H^+ 由右侧通过质子交换膜进入左侧。放电时负极上 Pb 失电子结合硫酸根离子生成 PbSO_4 附着在负极上,负极质量增大,A 错误;储能过程中,该装置为电解池,将电能转化为化学能,B 正确;放电时,右侧多孔碳电极为正极,电解质溶液中的阳离子向正极移动,左侧的 H^+ 通过质子交换膜移向右侧,C 错误;充电时,总反应为 $\text{PbSO}_4 + 2\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{3+}$,D 错误。

【最新模拟·精准练】

1. C 【解析】由放电时 a 极的变化可知,a 电极为正极,b 电极为负极,a 电极电势高于 b 电极,A 正确;放电时,a 电极为正极,b 电极为负极,则充电时,a 电极为阳极,b 电极为阴极, Na^+ 向阴极移动,B 正确;放电时,a 电极为正极,b 电极为负极,电极反应式为 $\text{Na}_x\text{C} - x\text{e}^- \longrightarrow \text{C} + x\text{Na}^+$,C 错误;a 电极



为正极,电极反应式为 $\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa} + 2\text{e}^- + 2\text{Na}^+ \longrightarrow \text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa}$,a 电极质量增加 51.75 g 时,参与反应的

$$n(\text{Na}^+) = \frac{51.75 \text{ g}}{23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.25 \text{ mol}, \text{转移 } 2.25 \text{ mol 电子,充}$$

$$\text{入电量为 } \frac{2.25 \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.60 \times 10^{-19}}{3.6} \text{ mAh} = 6.02 \times$$

10^4 mAh ,D 正确。

2. C 【解析】该电池的 PTO 电极通过对 H^+ 吸收/脱离来实现放电/充电,故该电池的电解质溶液的溶剂可为水,A 正确;放电时,Pb 电极为负极,PTO 电极为正极,电子移动方向为 Pb 电极→用电器→PTO 电极,B 正确;充电时,Pb 电极为阴极,得到电子发生还原反应,C 错误;放电时,PTO 电极为正极,得到电子发生还原反应,电极反应式为 $\text{PTO} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow \text{PTO}-4\text{H}$,D 正确。

$\text{H}_2 \uparrow + \text{OH}^-$, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 电解后海水 pH 上升, C 错误, D 正确。

【最新模拟·精准练】

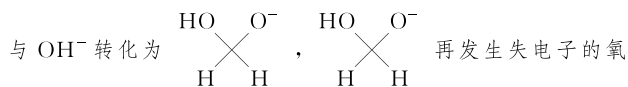
1. C 【解析】电极 a 为金属锂, 放电时, 电极 a 为负极, 电极 b 为正极, 负极的电势比正极的低, A 正确; 充电时, 电极 a 为阴极, 电极 b 为阳极, Li^+ 从电极 b 迁移到电极 a 并得电子产生 Li 单质, B 正确; Li_2S 转化为 Li_2S_x 的半反应为 $x\text{Li}_2\text{S} - (2x-2)\text{e}^- = \text{Li}_2\text{S}_x + (2x-2)\text{Li}^+$, 结合 $\text{RM}_{\text{ox}} + \text{e}^- = \text{RM}_{\text{red}}$ 可知步骤 I 的反应为 $x\text{Li}_2\text{S} + (2x-2)\text{RM}_{\text{ox}} = \text{Li}_2\text{S}_x + (2x-2)\text{Li}^+ + (2x-2)\text{RM}_{\text{red}}$, C 错误; 阴极电极反应式为 $\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$, 外电路中每转移 1 mol 电子, 阴极增加 1 mol Li, 其质量为 7 g, D 正确。
2. C 【解析】由题干电解池装置图可知, a 极发生氧化反应, 电极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 则 a 极为阳极, b 极为阴极, 发生还原反应, 电极反应为 $2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$, 然后 H_2O_2 把 WO_4^{2-} 转化为 WO_5^{2-} , M 将 WO_5^{2-} 又还原为 WO_4^{2-} 。电解池工作时, 电能不可能完全转化为化学能, 故该合成方法中的能量转换形式是电能转化为化学能和热能, A 错误; b 极为阴极, 电极反应式为 $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$, B 错误; 根据电子守恒可知, 理论上 a 极生成的氧气与 b 极上消耗的氧气的质量之比为 1:2, C 正确; 根据反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{WO}_4^{2-} = \text{WO}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{M} + \text{WO}_5^{2-} = \text{N} + \text{WO}_4^{2-}$, 反应中阴极区产生 H_2O , 即反应后 $c(\text{WO}_4^{2-})$ 变小, D 错误。

角度二 电化学装置中膜的作用

【经典真题·明考向】

例 1 B 【解析】在 KOH 溶液中 HCHO 转化为 HOCH_2O^- : $\text{HCHO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCH}_2\text{O}^-$, 存在平衡 $\text{HOCH}_2\text{O}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{OCH}_2\text{O}]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, Cu 电极上的电极反应式为 $[\text{OCH}_2\text{O}]^{2-} - \text{e}^- = \text{HCOO}^- + \text{H} \cdot$, 两个 $\text{H} \cdot$ 结合成 H_2 , Cu 电极为阳极; PbCu 电极为阴极, 首先 $\text{HOOC}-\text{COOH}$ 在 Pb 上发生得电子的还原反应转化为 $\text{OHC}-\text{COOH}$: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{OHC}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, 酸性条件下, NH_2OH 转化为 $\text{HO}-\text{N}^+\text{H}_3$, $\text{OHC}-\text{COOH}$ 与 $\text{HO}-\text{N}^+\text{H}_3$ 反应生成 $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$: $\text{OHC}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{N}^+\text{H}_3 \rightarrow \text{HOOC}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ 在 Cu 上发生得电子的还原反应转化成 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$: $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH} + 4\text{e}^- + 5\text{H}^+ = \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ 。由上述分析可知, 阳极总反应为 $2\text{HCHO} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- = 2\text{HCOO}^- + \text{H}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 转移 2 mol 电子消耗 4 mol OH^- , 从双极膜中只能产生 2 mol OH^- , 故阳极区 $c(\text{OH}^-)$ 减小, A、C 项正确; 阴极区的总反应为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HO}-\text{N}^+\text{H}_3 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ = \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O}$, 故理论上生成 1 mol $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 双极膜中有 6 mol H_2O 解离, B 项错误; 阴极区的 Pb 上发生反应 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{OHC}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, D 项正确。

例 2 A 【解析】据图示及反应机理可知, b 电极区, HCHO 先



化反应生成 HCOOH 和 H_2 , HCOOH 与 KOH 发生酸碱中和反应, 生成 HCOO^- , 所以 b 电极为阳极, a 电极为阴极, 阴极上水得电子生成氢气: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 。由以上分析可知, 该方法中转移 2 mol 电子时, 阴、阳两极各生成 1 mol H_2 , 共生成 2 mol H_2 , 而传统电解水: $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$, 转移 2 mol 电子时只有阴极生成 1 mol H_2 , 所以相同电量下 H_2 理论产量是传统电解水的 2 倍, 故 A 错误; 阴极上水得电子生成氢气, 阴极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 故 B 正确; 电解过程中 OH^- 通过阴离子交换膜向阳极移动, 即向 b 极方向移动, 故 C 正确; 由以上分析可知, 阳极反应为 $2\text{HCHO} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- = 2\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$, 故 D 正确。

【最新模拟·精准练】

1. B 【解析】电解池中, 右侧电极上 NH_3 发生失电子的氧化反应生成 N_2 , 则右侧电极 b 为阳极, 阳极电极反应式为 $2\text{NH}_3 - 6\text{e}^- + 6\text{OH}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; 左侧电极 a 为阴极, H_2O 在阴极上得电子生成 H_2 , 阴极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$; 电解池工作时, OH^- 从左侧区向右侧区移动。左侧电极 a 为电解池阴极、与电源负极相接, A 错误。左侧电极 a 为阴极, H_2O 在阴极上得电子生成 H_2 , 阴极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 因左侧生成的 OH^- 和从左侧区向右侧区移动的 OH^- 一样多, KOH 的物质的量不变, 但因左侧电极室水的量减少, 使得 KOH 物质的量浓度增大, 溶液碱性增强, pH 增大, B 正确。左侧电极 a 为阴极, H_2O 在阴极上得电子生成 H_2 , 阴极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, C 错误。电解过程中阴离子移向阳极, 故阴离子通过交换膜从左侧向右侧迁移, D 错误。
2. C 【解析】图中右室生成 H_2 , 发生还原反应, b 连接电解池的阴极, b 为电源负极, 则 a 连接电解池的阳极, 发生氧化反应, A 正确; 阴极 H^+ 放电产生 H_2 , Cl^- 有剩余, 电解池中阴离子向阳极移动, 则电解过程中转移 2 mol 电子时, 有 2 mol Cl^- 通过离子交换膜进入阳极区, B 正确; 阴极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 阳极反应式为 $\text{NH}_4^+ + 3\text{Cl}^- - 6\text{e}^- = \text{NCl}_3 + 4\text{H}^+$, 二氧化氯发生器中发生的反应为 $\text{NCl}_3 + 6\text{NaClO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{ClO}_2 \uparrow + \text{NH}_3 \uparrow + 3\text{NaCl} + 3\text{NaOH}$, 每转移 6 个电子, 生成 3 个 H_2 和 6 个 ClO_2 , 则整个生产过程中, 理论上得到 ClO_2 和 H_2 的物质的量之比为 2:1, C 错误; 根据 C 项分析可知, 二氧化氯发生器中生成的 X 溶液的主要溶质为 NaCl 和 NaOH, D 正确。

能力小专题 21 化学反应速率与化学平衡分析

角度一 单一反应体系分析

【经典真题·明考向】

例 1 D 【解析】由表可知,相同温度下,乙烷在发生转化时,乙烷的选择性大于 50%,反应 I 更易发生,则反应活化能: I < II, A 正确;由表可知,500 ℃、5 min 时,乙烷的转化率为 9.0%,可得转化的乙烷的总物质的量为 $2 \text{ mol} \times 9.0\% = 0.18 \text{ mol}$,而此时乙烯的选择性为 80%,则转化为乙烯的乙烷的物质的量为 $0.18 \text{ mol} \times 80\% = 0.144 \text{ mol}$,根据方程式可得,生成乙烯的物质的量为 0.144 mol,则 0~5 min 反应 I 的平均速率为 $v(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{0.144 \text{ mol}}{5 \text{ min}} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, B 正确;其他条件不变,平衡后及时移除 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,反应 I 正向进行,可提高乙烯的产率, C 正确;其他条件不变,增大投料比 $\left[\frac{n(\text{C}_2\text{H}_6)}{n(\text{CO}_2)}\right]$ 投料,平衡后 CO_2 转化率提高, C_2H_6 转化率降低, D 错误。

例 2 C 【解析】 L_4 处与 L_5 处的温度不同,故反应①的平衡常数 K 不相等, A 错误;由图像可知, $L_1 \sim L_7$ 温度升高,该装置为绝热反应管,反应①为吸热反应,所以反应②为放热反应, $\Delta H_2 < 0$, B 错误;从 L_5 到 L_6 ,甲醇的体积分数逐渐增加,说明反应②在向右进行,反应②消耗 CO,而 CO 体积分数没有明显变化,说明反应①也在向右进行,反应①为气体分子数不变的反应,其向右进行时, $n(\text{H}_2\text{O})$ 增大,反应②为气体分子数减小的反应,且没有 H_2O 的消耗与生成,故 $n(\text{总})$ 减小而 $n(\text{H}_2\text{O})$ 增加,即 H_2O 的体积分数会增大,则 L_6 处的 H_2O 的体积分数大于 L_5 处, C 正确; L_1 处 CO 的体积分数大于 CH_3OH ,说明生成的 CO 的物质的量大于 CH_3OH ,两者反应时间相同,说明 CO 的生成速率大于 CH_3OH 的生成速率, D 错误。

例 3 B 【解析】一定条件下,增大 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度,能提高 CH_4 的平衡转化率,即 x 值越小, CH_4 的平衡转化率越大,则 $x_1 < x_2$,故 A 正确; b 点和 c 点温度相同, CH_4 的起始物质的量都为 1 mol, b 点 x 值小于 c 点,则 b 点相当于在 c 点平衡基础上再加入 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,反应物浓度大,平衡正向移动,两次平衡的正反应速率: $v_{b\text{正}} > v_{c\text{正}}$,故 B 错误;由图像可知, x 一定时,温度升高, CH_4 的平衡转化率增大,说明正反应为吸热反应,温度升高平衡正向移动, K 增大,而温度相同, K 不变,则点 a、b、c 对应的平衡常数: $K_a < K_b = K_c$,故 C 正确;该正反应为气体分子数增大的反应,恒温恒容条件下,反应进行时压强发生改变,所以温度为 T_1 ,当容器内压强不变时,反应达到平衡状态,故 D 正确。

【最新模拟·精准练】

1. D 【解析】随 $c(\text{Cu}^{2+})$ 增大,①正向移动, $c(\text{I}^-)$ 减小,则 L_1 代表 I^- , b 点时 $c(\text{I}^-) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $a \rightarrow b$, $|\Delta c(\text{I}^-)| =$

$0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,若 I^- 完全转化为 I_3^- ,则 $c(\text{I}_3^-) = 0.034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 L_2 代表 I_2 , L_3 代表 I_3^- 。反应①一半 I^- 转化成 CuI ,另一半 I^- 转化为 I_2 ,氧化剂、还原剂的物质的量之比为 1:1, A 项错误; I_3^- 成键电子对数为 2,孤电子对数为 3,故其 VSEPR 模型为三角双锥、空间结构是直线形, B 项错误;设①②中转化的 I^- 的物质的量浓度分别为 $4x$ 、 y , b 点时: $c(\text{I}^-) = 0.21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 4x - y = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{I}_2) = x - y = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,解得 $x = 0.042 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $y = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, b 点体系中, $c(\text{I}^-) = c(\text{I}_2) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{I}_3^-) = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,参与反应的 $c(\text{Cu}^{2+}) = [c(\text{I}_2) + c(\text{I}_3^-)] \times 2 = 0.084 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 Cu^{2+} 的平衡转化率为 42%, C 项错误; $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$ 平衡常数 $K = \frac{0.002}{0.04 \times 0.04} = 1.25$, D 项正确。

2. C 【解析】对比实验①④,丙酮和 HCl 的浓度分别相同,而实验④中溴的浓度比实验①中的大,实验④中溴颜色消失所需时间长,说明增大 $c(\text{Br}_2)$,能延长溶液颜色消失的时间, A 正确;对比实验②和③的数据, $c(\text{Br}_2)$ 相等,溴颜色消失所需的时间也相等,故溴的平均反应速率相等, B 正确;实验①在 200 s 内的平均速率 $v(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = v(\text{Br}_2) = \frac{0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{200 \text{ s}} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, C 错误;设四组实验的速率分别为 v_1 、 v_2 、 v_3 、 v_4 ,对比实验①和②的数据可知, $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1.60^m}{0.80^m} = \frac{2}{1}$,则 $m = 1$,对比实验①和③可知, $\frac{v_3}{v_1} = \frac{0.40^p}{0.20^p} = \frac{2}{1}$,则 $p = 1$,对比实验①和④可知, $\frac{v_4}{v_1} = \frac{0.002^n}{0.001^n} = 1$,则 $n = 0$, $m + n + p = 2$,反应级数为 2, D 正确。

3. B 【解析】 $t_3 \text{ min}$ 时,反应达到平衡状态,正、逆反应仍在进行,只是正、逆反应速率相等, A 错误; $t_1 \text{ min}$ 时反应未达到平衡状态,且向正反应方向进行,即正反应速率大于逆反应速率, B 正确;平衡常数只与温度有关,温度不变,平衡常数不变,与浓度无关, C 错误; $t_2 \sim t_3 \text{ min}$ 内平均反应速率 $v(\text{VO}^{2+}) = \frac{1}{2} v(\text{H}^+) = \frac{c_3 - c_2}{2(t_3 - t_2)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, D 错误。

角度二 多反应体系分析

【经典真题·明考向】

例 1 D 【解析】图中曲线表示的是两种含碳产物的分布分数,即分别为 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$,若投料比 x 代表 $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO})}$, x 越大,可看作是 CH_3OH 的量增多,由主、副反应可知生成的 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 越多, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 的分布分数越大,则曲线 a 或曲线 b 表示 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 的分布分数,曲线 c 或曲线 d 表示 CH_3COOH 的分布分数,据此分析可知 A、B 均正确,则假设错误,所以投料比 x 代表 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$,曲线 a 或曲线 b 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$,曲线 c 或曲线 d 表示

$\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 。根据分析可知,投料比 x 代表

$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$,故 A 错误。曲线 c 表示 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 的分布分数,故 B 错误。当同一投料比时,由曲线 a 和曲线 b 可知,温度越高则 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 越大,说明温度升高主反应的平衡正向移动, $\Delta H_1 > 0$; 当同一投料比时,由曲线 c 和曲线 d 可知,温度越高则 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 越小,说明温度升高副反应的平衡逆向移动, $\Delta H_2 < 0$, 故 C 错误。L、M、N 三点对应副反应 ($\Delta H_2 < 0$), 且 $T_N > T_M = T_L$, 升高温度平衡逆向移动, $K(L) = K(M) > K(N)$, 故 D 正确。

例 2 D 【解析】由表知 0~2 min 内 $c(\text{W})$ 减少 $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若不考虑反应②③, 则生成 $\Delta c(\text{X}) = 2|\Delta c(\text{W})| = 0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但一部分 X 转化为 Z, 造成 $\Delta c(\text{X}) < 0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $v(\text{X}) < \frac{0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ min}} = 0.080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 故 A 错误; 过程①是完全反应, 若增大容器容积, 达到平衡时 Y 的产率不变, 故 B 错误; 平衡时正逆反应速率相等, 即 $v_3 = v_2$, $k_3 c(\text{Z}) = k_2 c^2(\text{X})$, 若 $k_2 = k_3$, 则平衡时 $c(\text{Z}) = c^2(\text{X})$, 故 C 错误; 反应③的活化能大于反应②, $\Delta H = \text{正反应活化能} - \text{逆反应活化能}$, 则 $4\text{X}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$, 该反应是放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 则平衡时 $c(\text{Z})$ 减小, 故 D 正确。

【最新模拟·精准练】

- 1. D** 【解析】反应②为气体分子数减小的反应, 增大压强会使反应②正向进行, 使 A 和 B 的浓度减小, 从而导致反应①逆向进行, C 的浓度减小, A 错误; 根据反应历程可知, 反应②为放热反应, 反应①为吸热反应, 升高温度会使反应②逆向进行, 使反应①正向进行, 最终会导致 D 的浓度减小, B 错误; 根据盖斯定律可得: $2\text{C}(\text{g}) \longrightarrow \text{D}(\text{g})$ 的 $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$, C 错误; 催化剂 II 能够使反应②的活化能降得更低, 故更有利于 D 的生成, D 正确。
- 2. D** 【解析】方程式 II - I 得热化学方程式 $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = (-165.0 - 41.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -206.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 错误; 由 A 项分析可知, 升高温度, 反应 I 平衡正向移动, 反应 II、III 平衡逆向移动, 则 $n(\text{CO})$ 增大、 $c(\text{CH}_4)$ 减小, a 表示 CO_2 、b 表示 CH_4 、c 表示 CO , B 错误; 由图示信息可知, 649 °C 达平衡时 $n(\text{H}_2) = 1.2 \text{ mol}$, 消耗 $n(\text{H}_2) = (2 - 1.2) \text{ mol} = 0.8 \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = n(\text{CO}_2)$, 因为还发生反应 II、III 生成 CH_4 , 所以生成 $n(\text{H}_2\text{O}) < 0.8 \text{ mol}$, 反应 I 的平衡常数 $K = \frac{n(\text{CO}) \times n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2) \times n(\text{CO}_2)} < \frac{0.8 \text{ mol}}{1.2 \text{ mol}} = \frac{2}{3}$, C 错误; 高温时反应 I 进行的程度很大, 反应 II、III 进行的程度很小, CH_4 含量很少, 平衡不受压强影响, 适当增大体系压强, $n(\text{CO})$ 保持不变, D 正确。
- 3. C** 【解析】由图可知, M 的起始浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应①的速率 $v_1 = k_1 c^2(\text{M})$, 反应②的速率 $v_2 = k_2 c^2(\text{M})$, k_1 、 k_2

为速率常数, 则同一反应体系中反应①和②的速率之比始终不变, 故 Y、Z 的浓度变化之比始终不变, A 错误; ① $\text{M} + \text{N} \rightleftharpoons \text{X} + \text{Z}$, ② $\text{M} + \text{N} \rightleftharpoons \text{X} + \text{Y}$, 则体系中始终有 $c(\text{Y}) + c(\text{Z}) = |\Delta c(\text{M})|$, $0 \sim 30 \text{ min}$, $|\Delta c(\text{M})| = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, M 的平均反应速率为 $\frac{0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{30 \text{ min}} \approx 6.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, B 错误; 30 min 时, $c(\text{Z}) = 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{Y}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即反应开始后, 体系中 Y 和 Z 的浓度之比为 $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3 : 5$, 当反应能进行到底时, $c(\text{Y}) + c(\text{Z}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{Z}) = \frac{5}{3+5} \times 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.3125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Y}) = \frac{3}{3+5} \times 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1875 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应结束时 N 转化为 Y 的转化率为 $\frac{0.1875 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 37.5\%$, C 正确; $0 \sim 30 \text{ min}$, $v(\text{Y}) : v(\text{Z}) = \Delta c(\text{Y}) : \Delta c(\text{Z}) = 3 : 5$, 即 $v(\text{Y}) < v(\text{Z})$, $v_2 < v_1$, 反应的活化能越高, 反应速率越慢, 故反应①的活化能小于反应②的活化能, D 错误。

能力小专题 22 化学反应机理分析

角度一 能量反应历程图分析

【经典真题·明考向】

- 例 1 D** 【解析】由图中信息可知, 进程 I 中 S 的总能量大于产物 P 的总能量, 因此进程 I 是放热反应, A 错误; 进程 II 中使用了催化剂 X, 但是催化剂不能改变平衡产率, 因此在 I、II 两个进程中, 平衡时 P 的产率相同, B 不正确; 由图可知, 进程 III 中由 $\text{S} \cdot \text{Y}$ 转化为 $\text{P} \cdot \text{Y}$ 的活化能高于进程 II 中由 $\text{S} \cdot \text{X}$ 转化为 $\text{P} \cdot \text{X}$ 的活化能, 由于这两步反应分别是两个进程的决速步骤, 因此生成 P 的速率为 $\text{III} < \text{II}$, C 不正确; 由图中信息可知, 进程 IV 中 S 与 Z 生成 $\text{S} \cdot \text{Z}$, 然后 $\text{S} \cdot \text{Z}$ 转化为产物 $\text{P} \cdot \text{Z}$, 由于 $\text{P} \cdot \text{Z}$ 没有转化为 $\text{P} + \text{Z}$, 因此 Z 是该过程的反应物, 没有表现出催化作用, D 正确。
- 例 2 C** 【解析】由图可知两种催化剂均出现四个波峰, 所以使用 I 和 II, 反应历程都分 4 步进行, A 正确; 由图可知该反应是放热反应, 所以达平衡时, 升高温度平衡向左移动, R 的浓度增大, B 正确; 由图可知 I 的各步反应中最大活化能小于 II 的各步反应中最大活化能, 所以使用 I 时反应速率更快, 反应体系更快达到平衡, C 错误; 由图可知 $\text{R} \rightarrow \text{M}$ 中使用 I 活化能较小, 反应速率较快, $\text{M} \rightarrow \text{P}$ 中使用 I 活化能较大, 反应速率较慢, 所以使用 I 时, 反应过程中 M 所能达到的最高浓度更大, D 正确。
- 例 3 C** 【解析】历程 I 是 O_3 和 O 生成 O_2 , 历程 II 是 O_3 和 O 在 Cl 为催化剂条件下生成 O_2 , 催化剂的使用并不能改变 ΔH , A 项正确; 两个历程中反应物能量相差 $(E_2 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 已知 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的相对能量为 0, 则 $1 \text{ mol Cl}-\text{Cl}$ 键能为 $2(E_2 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 项正确; 催化剂的使用不能改变反

应的平衡转化率,C项错误;反应速率最快的一步反应,即活化能最小的一步反应,结合图像可知为历程Ⅱ的第2步,D项正确。

【最新模拟·精准练】

1. B 【解析】溴鎓离子中,溴原子的价层电子对数为 $2 + \frac{7-1-2 \times 1}{2} = 4$,杂化方式为 sp^3 ,故 A 正确;水是极性分子,能增强溴分子中化学键的极性,将乙烯分别通入等物质的量浓度的溴的 CCl_4 溶液和溴水中,则反应速率:前者 < 后者,故 B 错误;该加成反应过程中,断裂 $Br-Br$ 和碳碳双键中的一个键,形成 $C-Br$,有非极性键的断裂以及极性键的形成,故 C 正确;根据乙烯与溴单质发生加成反应的反应机理,将乙烯通入溴水中,溴水中含有 $HBrO$,理论上会有一定量的 CH_2BrCH_2OH 生成,故 D 正确。

2. B 【解析】使用三种催化剂,反应历程中有 4 次能量的改变,反应历程都分 4 步进行,A 正确;反应历程涉及 π 键的断裂,B 错误; $HCOOH(l)$ 所具有的能量比 $CO_2(g)$ 低,能量越低越稳定,C 正确;相同条件下,使用催化剂 $In(101)$ 时, $^*CO_2 \rightarrow ^*OCHO$ 活化能低,反应速率快, $^*OCHO \rightarrow ^*HCOOH$ 活化能最大,反应速率慢,反应过程中 *OCHO 所能达到的最高浓度更大,D 正确。

角度二 催化反应机理图分析

【经典真题·明考向】

- 例 1 D 【解析】根据题给反应路径图可知,PDA(1,3-丙二胺)

捕获 CO_2 的产物为 $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH-C(=O)OH$,因此 PDA 捕获 CO_2

的反应为 $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 + CO_2 \rightarrow H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH-C(=O)OH$,故

A 正确;由反应进程中相对能量图可知,路径 2 的最大能垒最小,因此与路径 1 和路径 3 相比,路径 2 是优先路径,且路径 2 的最大能垒步骤为 $^*CO_2^{2-} \rightarrow ^*C_2O_4^{2-}$,据反应路径 2 的图

示可知,该步骤有 $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH-C(=O)OH$ 参与反应,因此该速控

步骤反应式为 $^*CO_2^{2-} + H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH-C(=O)OH + e^- \rightarrow$

$^*C_2O_4^{2-} + H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$,故 B 正确;根据反应路径图可知,路径 1、3 的中间产物不同,即经历了不同的反应步骤,但产物均为 *MgCO_3 ,而路径 2、3 的起始物均为

$^*H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH-C(=O)OH$,产物分别为 *MgC_2O_4 和 *MgCO_3 ,

故 C 正确;根据反应路径与相对能量的图像可知,三个路径的速控步骤中 $^*CO_2^{2-}$ 都参与了反应,且由 B 项分析可知,路径 2 的速控步骤伴有 PDA 再生,但路径 3 的速控步骤为

$^*CO_2^{2-}$ 得电子转化为 *CO 和 $^*CO_3^{2-}$,没有 PDA 的生成,故 D 错误。

- 例 2 B 【解析】由催化机理可知,总反应为 $CH_2=CH_2 + O \rightarrow CH_3CH_2OH$

该反应为加成反应,A 正确;结构相似、分子组成上相差一个或若干个 CH_2 原子团的有机物互为同系物,

$CH_2=CH_2$ 和 CH_3CH_2OH 结构不相似、分子组成上也不是相差若干个 CH_2 原子团,两者不互为同系物,B 错误;由催化机理可知,反应消耗了 VI 又生成了 VI,VI 是反应的催化剂,C 正确;

$I + VI \rightarrow X + II$,由 I、VI、II 的结构简式可知,X 为 H_2O ,D 正确。

【最新模拟·精准练】

1. C 【解析】根据催化机理, $-OH$ 与环氧化合物形成了氢键,所以三乙基羟乙基溴化铵的催化活性可能优于无羟基结构的四乙基溴化铵,A 正确;第二步有 $C-O$ 的断裂和 $C-Br$ 的形成,第四步有 $C-O$ 的形成和 $C-Br$ 的断裂,B 正确;若 $-R$

为 $-CH_3$,则 $O=C(R)O$ 分子中有 1 个手性碳原子,如图:

错误;该过程反应物为 $CO_2 + R-O$,催化剂为 $[N^+(R)_3]Br^-$,生成物

为 $O=C(R)O$,故总反应式可表示为 $CO_2 + R-O \xrightarrow{[N^+(R)_3]Br^-} O=C(R)O$,

D 正确。

2. B 【解析】 H_2O 分子的中心原子 O 的价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 1}{2} = 4$,有 2 个孤电子对,正电中心与负电中心不重合,是极性分子,其 VSEPR 模型名称为四面体形,A 正确;由图可

知,III $\rightarrow$ IV 反应为 $K[Ru(E)_2(CO)(OCH_3)] + H_2O \rightarrow K[Ru(E)_2(CO)(OH)] + 2H_2 \uparrow$,

每消耗 1 mol H_2O 生成 2 mol H_2 ,B 错误;由图可知,总反应为甲酸甲酯和水经催化生成氢气和二氧化碳: $HCOOCH_3 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 \uparrow + 2CO_2 \uparrow$,C 正确;结合流程可知,甲酸甲酯转化为二氧化碳,涉及 $O-H$ 、 $C-H$ 、 $C-O$ 的断裂,反应中生成氢气,涉及 $H-H$ 的形成,D 正确。

能力小专题 23 水溶液中“三大平衡”分析

【经典真题·明考向】

- 例 1 B 【解析】 Na_2S 溶液中存在电荷守恒,可表示为 $c(H^+) + c(Na^+) = c(OH^-) + c(HS^-) + 2c(S^{2-})$,A 正确; $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} Na_2S$ 溶液中, S^{2-} 水解使溶液呈碱性,其水解常数为 $K_h = \frac{c(OH^-) \cdot c(HS^-)}{c(S^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-12.9}} = 10^{-1.1}$,根据硫元素守恒, $c(S) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,可知 $c(HS^-) < 10^{-1.1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,所以 $\frac{c(OH^-)}{c(S^{2-})} > 1$,则 $c(OH^-) > c(S^{2-})$,B 不正确; $K_{sp}(FeS)$

远远大于 $K_{sp}(\text{CdS})$, 向 $c(\text{Cd}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中加入 FeS 时, 可以发生沉淀的转化, $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{FeS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CdS}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, 该反应的平衡常数为 $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{K_{sp}(\text{FeS})}{K_{sp}(\text{CdS})} = \frac{10^{-17.20}}{10^{-26.10}} = 10^{8.9} \gg 10^5$, 因此该反应可以完全进行, $c(\text{Fe}^{2+}) \approx 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{Cd}^{2+}) \approx \frac{0.01}{10^{8.9}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-10.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若加入足量 FeS 时可使 $c(\text{Cd}^{2+}) < 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{H}^+$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{S})}{K_{sp}(\text{CdS})} = \frac{10^{-6.97} \times 10^{-12.90}}{10^{-26.10}} = 10^{6.23} > 10^5$, 该反应可以完全进行, 因此, 当向 $c(\text{Cd}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中通入 H_2S 气体至饱和 [$c(\text{H}_2\text{S}) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$], Cd^{2+} 可以完全沉淀, 所得溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{Cd}^{2+})$, D 正确。

例 2 C 【解析】 在水溶液中存在平衡: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ①、 $\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOAg}(\text{aq})$ ②, 还有 Ag^+ 的水解平衡: $\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{H}^+$ ③, 随着 pH 的增大, $c(\text{H}^+)$ 减小, 平衡①③正向移动, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $c(\text{Ag}^+)$ 减小, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, Ag^+ 、 CH_3COO^- 的共同作用影响了 $c(\text{CH}_3\text{COOAg})$, pH 较小时 (约小于 7.5), $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大的影响大于 $c(\text{Ag}^+)$ 减小的影响, $c(\text{CH}_3\text{COOAg})$ 增大, pH 较大时 (约大于 7.5), $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大的影响小于 $c(\text{Ag}^+)$ 减小的影响, $c(\text{CH}_3\text{COOAg})$ 减小, 故线 I 表示 CH_3COOH 的摩尔分数随 pH 变化的关系, 线 II 表示 CH_3COO^- 的摩尔分数随 pH 变化的关系, 线 III 表示 CH_3COOAg 的摩尔分数随 pH 变化的关系。根据分析, 线 II 表示 CH_3COO^- 的变化情况, A 项错误; 由图可知, 当 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 时, 即线 I 和线 II 的交点, 溶液的 $\text{pH} = m$, 则 CH_3COOH 的电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{-m}$, B 项错误; pH = n 时 $\frac{c(\text{H}^+)c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{-m}$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{10^{-m}c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+)} = 10^{n-m}c(\text{CH}_3\text{COOH})$, $\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOAg}(\text{aq})$ 的 $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{c(\text{Ag}^+)c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, 则 $c(\text{Ag}^+) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{Kc(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{K \times 10^{n-m}c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 由图可知 pH = n 时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOAg})$, 代入整理得 $c(\text{Ag}^+) = \frac{10^{m-n}}{K} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 项正确; pH = 10 时, Ag^+ 主要以 AgOH 形式存在, 根据元素守恒, 溶液中 $c(\text{Ag}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOAg}) < 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 项错误。

例 3 C 【解析】 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF 溶液中存在电荷守恒:

$c(\text{OH}^-) + c(\text{F}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, A 错误; “除镁”得到的上层清液为 MgF_2 的饱和溶液, 有 $K_{sp}(\text{MgF}_2) = c(\text{Mg}^{2+})c^2(\text{F}^-)$, 故 $c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{MgF}_2)}{c^2(\text{F}^-)}$, B 错误; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 故 $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) - c(\text{OH}^-)$, C 正确; “沉锰”后的滤液中还存在 F^- 、 SO_4^{2-} 等离子, 故电荷守恒中应增加其他离子使等式成立, D 错误。

【最新模拟·精准练】

- 1. A 【解析】** 随着 $c(\text{NH}_3)$ 增大, $c(\text{Ag}^+)$ 不断减小, $c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+\}$ 先增大后减小, $c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\}$ 不断增大, 故曲线 L_1 代表 $c(\text{Ag}^+)$, 曲线 L_2 代表 $c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+\}$, 曲线 L_3 代表 $c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\}$, A 错误; 起始不通入 NH_3 时, AgCl 悬浊液中 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.0 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-5} = 1.0 \times 10^{-10}$, B 正确; 根据元素守恒可知, $c(\text{Ag}^+) + c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+\} + c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\} = c(\text{Cl}^-)$, b 点溶液中 $c(\text{Ag}^+) = c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\}$, C 正确; 由 a、c 两交点可知, $K_1 = \frac{1}{c(\text{NH}_3)} = 10^{3.9}$, $K_2 = \frac{1}{c(\text{NH}_3)} = 10^{3.32}$, 常温下, $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的平衡常数 $K = \frac{c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\}}{c(\text{Ag}^+) \times c^2(\text{NH}_3)} = \frac{c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\} \times c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+\}}{c(\text{Ag}^+) \times c^2(\text{NH}_3) \times c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+\}} = K_1 \times K_2 = 1.0 \times 10^{3.9} \times 1.0 \times 10^{3.32} = 1.0 \times 10^{7.22}$, D 正确。
- 2. B 【解析】** 由 $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ 的平衡常数 $K_1 = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = K_{a1} \cdot K_{a2} < K_w$ 得 $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} < \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = c(\text{OH}^-)$, 即 $c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{S}) > c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})$, A 正确; 若反应中有 H_2S 逸出, 根据元素守恒得溶液中存在 $c(\text{Na}^+) > c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-})$, B 错误; 由于开始滴加的 CuSO_4 溶液的量较少而 NaHS 过量, 因此实验 2 在初始阶段发生的反应是 $2\text{HS}^- + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{S}$, 该反应的平衡常数 $K_2 = \frac{c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{HS}^-) \cdot c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{K_{a2}}{K_{a1} \cdot K_{sp}} \approx 1.88 \times 10^{29}$, 因为平衡常数很大, 说明反应能够完全进行, 当 NaHS 完全消耗后, H_2S 再和 CuSO_4 发生反应, C 正确; 加入 30 mL CuSO_4 溶液后, 溶液中 $c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30 \times 10^{-3} \text{ L} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{CuS})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{6.3 \times 10^{-36}}{0.02} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.15 \times 10^{-34} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。
- 3. D 【解析】** 反应① $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$ 的平衡常数 $K_1 = 10^{6.74}$, 反应② $\text{HgCl}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2$ 的平衡常数 $K_2 = 10^{6.48}$, 则 $\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ 的平衡常数为 $10^{-13.22}$, $\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{HgCl}^+ + \text{Cl}^-$ 的平衡常数为 $10^{-6.48}$, HgCl_2 分步电离, 且电离平衡常数较小, 为弱电解质, 故 A 正确; 反应② $\text{HgCl}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2$ 的平衡常数 $K_2 = 10^{6.48}$, 反应③

$\text{HgCl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_3^-$ 的平衡常数 $K_3 = 10$, ②-③ 可得 $\text{HgCl}^+ + \text{HgCl}_3^- \rightleftharpoons 2\text{HgCl}_2$, 其平衡常数为 $K = \frac{K_2}{K_3} = \frac{10^{6.48}}{10} = 10^{5.48}$, 数量级为 10^5 , 故 B 正确; $K_3 = \frac{c(\text{HgCl}_3^-)}{c(\text{HgCl}_2) \cdot c(\text{Cl}^-)} = 10$, $K_4 = \frac{c(\text{HgCl}_4^{2-})}{c(\text{HgCl}_3^-) \cdot c(\text{Cl}^-)} = 10^{0.85}$, $\text{pCl} = 0.9$, 即 $c(\text{Cl}^-) = 10^{-0.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\frac{c(\text{HgCl}_3^-)}{c(\text{HgCl}_2)} = 10^{0.1}$, $\frac{c(\text{HgCl}_4^{2-})}{c(\text{HgCl}_3^-)} = 10^{-0.05}$, 则 $c(\text{HgCl}_4^{2-}) : c(\text{HgCl}_3^-) : c(\text{HgCl}_2) = 10^{-0.05} : 1 : 10^{-0.1} = 10^{0.05} : 10^{0.1} : 1$, 则 $c(\text{HgCl}_3^-) > c(\text{HgCl}_4^{2-}) > c(\text{HgCl}_2)$, 故 C 正确; $K_1 = \frac{c(\text{HgCl}^+)}{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c(\text{Cl}^-)} = 10^{6.74}$, $\text{pCl} = 6.74$, 即 $c(\text{Cl}^-) = 10^{-6.74} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{HgCl}^+) = c(\text{Hg}^{2+})$, 电荷守恒关系为 $2c(\text{Hg}^{2+}) + c(\text{HgCl}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{HgCl}_3^-) + 2c(\text{HgCl}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, 即 $3c(\text{Hg}^{2+}) + c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) > c(\text{HgCl}_3^-) + 2c(\text{HgCl}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, 故 D 错误。

能力小专题 24 滴定类图像分析

【经典真题·明考向】

例 1 D 【解析】NaOH 溶液和 HCl、CH₃COOH 混酸反应时, 先与强酸反应, 然后与弱酸反应, 由滴定曲线可知, a 点时 NaOH 溶液和 HCl 恰好完全反应生成 NaCl 和水, CH₃COOH 未发生反应, 溶质成分为 NaCl 和 CH₃COOH; b 点时 NaOH 溶液反应掉一半的 CH₃COOH, 溶质成分为 NaCl、CH₃COOH 和 CH₃COONa; c 点时 NaOH 溶液与 CH₃COOH 恰好完全反应, 溶质成分为 NaCl、CH₃COONa; d 点时 NaOH 过量, 溶质成分为 NaCl、CH₃COONa 和 NaOH, 据此解答。由分析可知, a 点时溶质成分为 NaCl 和 CH₃COOH, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-3.38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \approx \frac{10^{-3.38} \times 10^{-3.38}}{0.010} = 10^{-4.76}$, 故 A 正确; a 点溶液为等浓度的 NaCl 和 CH₃COOH 混合溶液, 存在元素守恒关系 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 故 B 正确; b 点溶液中含有 NaCl 及等浓度的 CH₃COOH 和 CH₃COONa, 由于 $\text{pH} < 7$, 溶液显酸性, 说明 CH₃COOH 的电离程度大于 CH₃COO⁻ 的水解程度, 则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 故 C 正确; c 点溶液中 CH₃COO⁻ 水解促进水的电离, d 点碱过量, 会抑制水的电离, 则水的电离程度为 $c > d$, 故 D 错误。

例 2 D 【解析】结合图像起点和终点, 向 20 mL 0.10 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中滴入相同浓度的 HCOOH 溶液, $\text{HCOOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$, 图像中发生浓度改变的两种离子是 OH⁻ (初始为 0.10 mol · L⁻¹, 恰好反应时几乎为 0) 和 HCOO⁻ (初始为 0, 恰好反应时接近 0.05 mol · L⁻¹), 即经过 M 点下降的曲线表示 OH⁻ 浓度的改变, 经过 M 点、N 点上升

的曲线表示 HCOO⁻ 浓度的改变。M 点时, 溶液中的溶质为等物质的量浓度的 HCOONa 和 NaOH, N 点时, HCOOH 与 NaOH 恰好反应生成 HCOONa, 溶液中仅存在 HCOONa 的水解, 此时水的电离程度最大, 故 A 正确; M 点时, 根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-)$, M 点为交点, 可知 $c(\text{HCOO}^-) = c(\text{OH}^-)$, 联立可得 $2c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 故 B 正确; 当 $V(\text{HCOOH}) = 10 \text{ mL}$ 时, 溶液中的溶质为 $c(\text{NaOH}) : c(\text{HCOONa}) = 1 : 1$, 根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-)$, 根据元素守恒有 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HCOO}^-) + 2c(\text{HCOOH})$, 联合可得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{HCOOH}) + c(\text{HCOO}^-)$, 故 C 正确; N 点时 HCOOH 与 NaOH 恰好反应生成 HCOONa, 甲酸根离子发生水解, 因此 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCOO}^-)$ 且 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 观察图中 N 点可知, $c(\text{HCOO}^-) \approx 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $K_a(\text{HCOOH}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCOO}^-)}{c(\text{HCOOH})} = 1.8 \times 10^{-4}$, 可知 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HCOOH})} = 3.6 \times 10^{-3} < 1$, 则 $c(\text{HCOOH}) > c(\text{H}^+)$, 故 D 错误。

【最新模拟·精准练】

1. C 【解析】由图可知, 0.10 mol · L⁻¹ CH₃COOH 溶液的 $\text{pH} = 3$, 则 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{0.10 - 10^{-3}} \approx 10^{-5}$, A 项错误; M 点 $\text{pH} = 7$, 若加入 20 mL NaOH 溶液, 溶液中溶质是 CH₃COONa, CH₃COO⁻ 水解使溶液显碱性, 与题干的溶液显中性相违背, 说明 M 点对应的 NaOH 溶液的体积小于 20.00 mL, B 项错误; CH₃COOH 完全反应后, 加入的 NaOH 越多, OH⁻ 对水的电离抑制程度越大, 故 N 点水的电离程度比 Q 点大, C 项正确; N 点所示溶液中醋酸与 NaOH 恰好中和, 溶液中溶质为 CH₃COONa, CH₃COO⁻ 发生水解反应而被消耗, 所以 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, CH₃COO⁻ 发生水解反应消耗水电离产生的 H⁺, 最终达到平衡时, 溶液中 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 但盐的水解程度是微弱的, 水解产生的离子浓度远小于盐电离产生的离子浓度, 因此 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$, 故该溶液中离子浓度关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, D 项错误。

2. C 【解析】由图可知, 0.100 mol · L⁻¹ 的 HX 溶液的 pH 约为 4.3, 平衡常数 $K_a(\text{HX}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})} = \frac{(1 \times 10^{-4.3})^2}{0.1 - 1 \times 10^{-4.3}} \approx 10^{-7.6}$, 数量级为 10^{-8} , 故 A 错误; 由图可知, A、B 两点均显酸性, 存在未反应的酸, 能抑制水的电离, B 点的酸性强, 水的电离程度小, 而 C 点溶液中溶质为 NaX 或 NaY, 能水解的盐促进水的电离, 故 A、B、C 三点中由水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 由大到小的顺序为 $C > A > B$, 故 B 错误; B 点溶质为 NaY 和 HY, 呈酸性, 所以有 $c(\text{Y}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HY}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 故 C 正确; A 点时, 滴入 NaOH 溶液 10 mL, 溶质为 NaX 和 HX, 物质的量都为 10^{-3} mol , C 点时, 滴入 NaOH 溶

液 20 mL, 溶质为 NaX, 物质的量为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$, A 点与 C 点溶液混合后, 形成 NaX 和 HX 的混合溶液, 且物质的量浓度之比为 3:1, 根据元素守恒可得 $3[c(\text{X}^-) + c(\text{HX})] = 4c(\text{Na}^+)$, 故 D 错误。

3. C 【解析】 H_2CO_3 的电离平衡常数 $K_{a1} > K_{a2}$, 故相同浓度的碳酸钠和碳酸氢钠, 碳酸钠水解的程度更大, 因此碳酸钠溶液的碱性更强, 故曲线 II 代表 Na_2CO_3 溶液的滴定曲线, A 错误; 图中 A 点溶质为碳酸氢钠, 碳酸氢根离子水解, 促进水的电离, B 点溶质为氯化钠, 不影响水的电离, C 点溶质为氯化钠和氯化氢, 盐酸抑制水的电离, 故 $A > B > C$, B 错误; B' 点溶质为碳酸氢钠和氯化钠, 根据质子守恒可知, 微粒满足关系式 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+) - c(\text{CO}_3^{2-})$, 等式右边再加上各种含碳微粒的浓度后其值变大, C 正确; 根据图像可知, 当滴加盐酸 40 mL 时, H^+ 与 CO_3^{2-} 按物质的量之比 1:1 反应生成 HCO_3^- , 则一开始碳酸钠溶液的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 钠离子浓度为 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而根据元素守恒可知 $2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{Na}^+) = 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着反应进行, 含碳微粒总浓度减小, D 错误。

能力小专题 25 微粒分布系数曲线

【经典真题·明考向】

- 例 1 D 【解析】随着 pH 的增大, CH_2ClCOOH 、 CHCl_2COOH 浓度减小, $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ 、 $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$ 浓度增大, $-\text{Cl}$ 为吸电子基团, CHCl_2COOH 的酸性强于 CH_2ClCOOH , 即 $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) > K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH})$, $\delta(\text{酸分子}) = \delta(\text{酸根离子}) = 0.5$ 时 $K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{酸根离子})}{c(\text{酸分子})} = c(\text{H}^+)$, 由图可知, pH 分别约为 1.3、2.8, 则两种酸的电离常数分别为 $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) \approx 10^{-1.3}$, $K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) \approx 10^{-2.8}$, 由此分析解题。根据分析, 曲线 M 表示 $\delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) \sim \text{pH}$ 的变化关系, A 错误; 根据 $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = \frac{c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{CHCl}_2\text{COOH})}$, 初始浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CHCl_2COOH 溶液中, $c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) \approx c(\text{H}^+)$, 则 $c(\text{H}^+) \approx \sqrt{K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH})c_0(\text{CHCl}_2\text{COOH})} = 10^{-1.15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但 a 点对应的 $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明此时溶液中加入了酸性更强的酸, 根据电荷守恒, $c(\text{H}^+) > c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, B 错误; 根据分析, CH_2ClCOOH 的电离常数 $K_a = 10^{-2.8}$, C 错误; 电离度 $\alpha = \frac{n_{\text{电离}}}{n_{\text{始}}}$, $n_{\text{始}} = n_{\text{电离}} + n_{\text{未电离}}$, pH = 2.08 时, 则 $\alpha(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = \delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) = 0.15$, $\alpha(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = \delta(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) = 0.85$, D 正确。

- 例 2 C 【解析】从图中可以看出 Fe(III) 主要与 L^{2-} 进行络合, pH = 1 时, Fe^{3+} 与 $[\text{FeL}]^+$ 的分布系数均为 0.5, 则 $c([\text{FeL}]^+) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH < 7.46 时富含 L 的物种主要为 H_2L , 则 $c(\text{H}_2\text{L}) \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时电离出的 HL^-

较少, 根据 H_2L 的一级电离常数, 此时溶液中 $c(\text{HL}^-) \approx 5.0 \times 10^{-9.46} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 K_w 可知 $c(\text{OH}^-) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此这四种离子的浓度大小为 $c(\text{H}_2\text{L}) > c([\text{FeL}]^+) > c(\text{HL}^-) > c(\text{OH}^-)$, A 错误; pH 在 9.5~10.5 之间, $c([\text{FeL}_3]^{3-}) = c([\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}) = 0.5 \times c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HL}^-)}{c(\text{H}_2\text{L})}$ 可得, $10^{2.04} <$

$\frac{c(\text{HL}^-)}{c(\text{H}_2\text{L})} < 10^{3.04}$, 即 $c(\text{HL}^-) > c(\text{H}_2\text{L})$, 由 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)}$ 可得, $10^{-2.9} < \frac{c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)} < 10^{-1.9}$, 即 $c(\text{HL}^-) > c(\text{L}^{2-})$, 结合 $c_0(\text{H}_2\text{L}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则含 L 的物种主要是 HL^- , B 错误; 该反应的平衡常数 $K =$

$\frac{c([\text{FeL}_2]^-)}{c([\text{FeL}]^+)c(\text{L}^{2-})}$, 当 $[\text{FeL}_2]^-$ 与 $[\text{FeL}]^+$ 分布系数相等时, pH = 4, $c([\text{FeL}]^+) = c([\text{FeL}_2]^-)$, 可将 K 简化为 $K = \frac{1}{c(\text{L}^{2-})}$, 由 $K_{a1}K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HL}^-)}{c(\text{H}_2\text{L})} \times \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{L}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{L})}$, 则 $c(\text{L}^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}c(\text{H}_2\text{L})}{c^2(\text{H}^+)}$, 此时体系的

pH = 4 < p K_{a1} , 溶液中富含 L 的物种主要是 H_2L , 则 $c(\text{H}_2\text{L}) \approx 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 将其代入可以计算溶液中 $c(\text{L}^{2-}) \approx 5.0 \times 10^{-14.86} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则该络合反应的平衡常数 $K \approx 2 \times 10^{13.86}$, 即 $\lg K \approx \lg 2 + \lg 10^{13.86} \approx 14$, C 正确; 根据图像, pH = 10 时溶液中主要的含 Fe 物种为 $[\text{FeL}_3]^{3-}$ 和 $[\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}$, 其分布系数均为 0.5, $c([\text{FeL}_3]^{3-}) = c([\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时形成 $[\text{FeL}_3]^{3-}$ 消耗了 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L^{2-} , 形成 $[\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}$ 消耗了 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L^{2-} , 共消耗了 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L^{2-} , 即参与配位的 $c(\text{L}^{2-}) \approx 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

- 例 3 D 【解析】 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 既含有羧基, 又含有氨基, 故甘氨酸具有两性, A 正确; 酸性条件下溶液中 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 浓度较大, 故曲线 a 代表 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 的分布分数, 同理可知曲线 c 代表 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的分布分数, B 正确; $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH} + \text{OH}^-$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)}$, 25 °C 时, 根据坐标 (2.35, 0.50) 可知, pH = 2.35 时, $c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-) =$

$c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})$, 则 $K = c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = 10^{-11.65}$, C 正确; 由 C 项的分析可知, $\frac{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} = \frac{10^{-11.65}}{c(\text{OH}^-)}$, 对 (9.78, 0.50) 进行分析可得 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K' = 10^{-9.78}$,

$\frac{c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} = \frac{K'}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-9.78}}{c(\text{H}^+)}$, 则 $\frac{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} \cdot \frac{c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} = \frac{10^{-11.65}}{c(\text{OH}^-)} \times$

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

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

【最新模拟·精准练】

1. D 【解析】随着 NH_3 浓度的增大, 含铜微粒逐渐由 Cu^{2+} 生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 所以曲线①为 Cu^{2+} 、②为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 、③为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 、④为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 、⑤为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的分布系数 δ 与 $\lg [c(\text{NH}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$ 的关系。
- 由以上分析可知, 曲线①为 $\delta(\text{Cu}^{2+})$ 的变化曲线, 故 A 正确;
- $$K_4 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}c(\text{NH}_3)}, \text{N 点时}, c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\} = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}, c(\text{NH}_3) = 10^{-2.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{所以 } \lg K_4 = 2.2, \text{故 B 正确};$$
- $$K_1 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}}{c(\text{Cu}^{2+})c(\text{NH}_3)} = 10^{4.2}, K_2 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}c(\text{NH}_3)} = 10^{3.6}, \text{M 点时 } c(\text{Cu}^{2+}) = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\},$$
- $$c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}, K_1 \times K_2 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}}{c(\text{Cu}^{2+})c(\text{NH}_3)} \times \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}c(\text{NH}_3)} = \frac{1}{c^2(\text{NH}_3)} = 10^{4.2} \times 10^{3.6} = 10^{7.8}, \text{所以 M 点 } c^2(\text{NH}_3) = 10^{-7.8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2, c(\text{NH}_3) = 10^{-3.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \lg c(\text{NH}_3) = -3.9, \text{即 M 的横坐标为 } -3.9, \text{故 C 正确};$$
- $$K_3 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}c(\text{NH}_3)} = 10^{2.9}, \text{③与④相交时 } c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\} = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}, \text{即交点横坐标为 } -2.9, c(\text{NH}_3) = 10^{-3.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{横坐标减小}, c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\} > c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}, \text{故 D 错误}。$$

2. B 【解析】由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸氢铵溶液的 pH 为 7.8, 说明碳酸氢根离子在溶液中的水解程度大于铵根离子, 使溶液呈碱性, 则由盐类水解规律可知, 一水合氨的电离程度大于碳酸的电离程度, 一水合氨的电离常数大于碳酸的一级电离常数, A 正确; 由图可知, 向 pH 为 7.8 的碳酸氢铵溶液中加入氢氧化钠溶液时, 溶液中的铵根离子浓度减小, 碳酸氢根离子浓度增大, B 错误; 碳酸氢铵溶液中存在元素守恒关系 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, C 正确; 由图可知, 溶液 pH 为 9 时, 溶液中离子浓度的大小关系为 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{CO}_3^{2-})$, D 正确。

能力小专题 26 对数图像分析

【经典真题·明考向】

例 D 【解析】已知 H_2S 始终饱和的溶液中 $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着 pH 的增大, 碱性增强, HS^- 和 S^{2-} 浓度逐渐增大, 则有一 $\lg c(\text{HS}^-)$ 和 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 随着 pH 增大而减小, 由

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \text{ 可知, } -\lg K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) =$$

$$-\lg c(\text{H}^+) + [-\lg c(\text{HS}^-)] + \lg 0.1 = \text{pH} +$$

$[-\lg c(\text{HS}^-)] - 1$, 当 pH 增加 1 时, $-\lg c(\text{HS}^-)$ 减小 1, 由点 (1.6, 6.5) 和点 (4.2, 3.9) 可知④代表 HS^- , 则③代表 S^{2-} ; 随 pH 增大, Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度逐渐减小, 则 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 和 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$ 随着 pH 增大而增大, 由 $K_{sp}(\text{NiS}) > K_{sp}(\text{CdS})$ 可知, 当 $c(\text{S}^{2-})$ 相同时, $c(\text{Ni}^{2+}) > c(\text{Cd}^{2+})$, 则 $-\lg c(\text{Ni}^{2+}) < -\lg c(\text{Cd}^{2+})$, 由此可知①代表 Cd^{2+} 、②代表 Ni^{2+} , 据此分析结合图像各点数据进行解题。由分析可知, ①代表 Cd^{2+} 、③代表 S^{2-} , 由图示曲线①③交点可知, 此时 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则有 $K_{sp}(\text{CdS}) = c(\text{Cd}^{2+})c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \times 10^{-13} = 10^{-26}$, A 错误; 由分析可知, ③为 pH 与 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 的关系曲线, B 错误; 由分析可知, 曲线④代表 HS^- , 由图示曲线④两点坐标可知, 当 $c(\text{H}^+) = 10^{-1.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

$$c(\text{HS}^-) = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-1.6} \times 10^{-6.5}}{0.1} = 10^{-7.1}, \text{或当 } c(\text{H}^+) = 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时,}$$

$$c(\text{HS}^-) = 10^{-3.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-4.2} \times 10^{-3.9}}{0.1} = 10^{-7.1}, \text{C 错误}; \text{已知 } K_{a1}(\text{H}_2\text{S})K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) =$$

$$\frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \times \frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}, \text{由曲线③}$$

两点坐标可知, 当 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当 $c(\text{H}^+) = 10^{-6.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{S}^{2-}) = 10^{-9.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故有 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{(10^{-4.9})^2 \times 10^{-13}}{0.1} = \frac{(10^{-6.8})^2 \times 10^{-9.2}}{0.1} = 10^{-21.8}$, 结合 C 项分析可知, $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7.1}$ 故有 $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14.7}$, D 正确。

【最新模拟·精准练】

1. D 【解析】根据亚磷酸的电离平衡常数表达式, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_3)}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}$, 根据两个已知坐标点可以求出曲线 I、II 的电离平衡常数分别为 $10^{-6.5}$ 、 $10^{-1.4}$, 由于 $K_{a1} > K_{a2}$, 故 $K_{a1} = 10^{-1.4}$, $K_{a2} = 10^{-6.5}$, 则表示溶液的 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}$ 变化的关系是曲线 I, 故 A 错误; 三氯氧磷 (POCl_3) 遇水强烈水解, 水解得到的含氧酸为磷酸, 故 B 错误; 根据两个已知坐标点可以求出曲线 I、II 的电离平衡常数分别为 $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_3) = 10^{-1.4}$, $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_3) = 10^{-6.5}$, 故 C 错误; 反应过程中, 溶液中存在电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + 2c(\text{HPO}_3^{2-})$, D 正确。

2. B 【解析】 $\lg \frac{c(\text{MOH})}{c(\text{M}^+)} = 0$ 时, $c(\text{MOH}) = c(\text{M}^+)$, 此时 $\text{pOH} = 4.2$, 则 $c(\text{OH}^-) = 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $K_b(\text{MOH}) = \frac{c(\text{OH}^-)c(\text{M}^+)}{c(\text{MOH})}$ 可知此时 $K_b(\text{MOH}) = c(\text{OH}^-) = 10^{-4.2}$; MCl 的水解平衡常数为 $\frac{K_w}{K_b(\text{MOH})} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.2}} = 10^{-9.8}$, 数量级

为 10^{-10} , A 正确; b 点加入 10 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸, 溶质为等量的 MOH 和 MCl, 溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 则 MOH 的电离程度大于 M^+ 的水解程度, 所以离子浓度大小关系为 $c(\text{M}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{MOH}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, B 错误; 酸和碱都会抑制水的电离, 开始未加入 HCl 溶液, 原碱溶液电离出的氢氧根离子抑制水的电离, 加入 20 mL HCl 溶液恰好中和, 生成的 MCl 可以水解, 促进水的电离, 即逐滴加入 20 mL 盐酸的过程中水的电离程度一直增大, 所以水的电离程度: $a < b < c < d$, C 正确; d 点溶质为 MCl, 该物质为强酸弱碱盐, 溶液显酸性, 则 d 点溶液的 $\text{pOH} > 7$, D 正确。

3. C 【解析】 H_2SeO_3 的电离常数 $K_{a1} = \frac{c(\text{HSeO}_3^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}$, 故 $c(\text{HSeO}_3^-) = \frac{K_{a1}c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{c(\text{H}^+)}$, 同理由 K_{a2} 可得 $c(\text{SeO}_3^{2-}) = \frac{K_{a2}c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{H}^+)}$, 当 $c(\text{HSeO}_3^-) = c(\text{SeO}_3^{2-})$ 时, $\frac{K_{a1}c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a2}c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{H}^+)}$, 由于 $K_{a1} > K_{a2}$, 故 $\frac{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{c(\text{H}^+)} < \frac{c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{H}^+)}$, $\lg \frac{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{c(\text{H}^+)} < \lg \frac{c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{H}^+)}$, 即 L_1 表示 $-\lg c(\text{SeO}_3^{2-})$ 与 $\lg \frac{c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{H}^+)}$ 的关系, L_2 表示 $-\lg c(\text{HSeO}_3^-)$ 与 $\lg \frac{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{c(\text{H}^+)}$ 的关系。由分析可知, L_1 表示 $-\lg c(\text{SeO}_3^{2-})$ 与 $\lg \frac{c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{H}^+)}$ 的关系, 故 A 正确; L_2 表示 $-\lg c(\text{HSeO}_3^-)$ 与 $\lg \frac{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{c(\text{H}^+)}$ 的关系, 由点 (1, 1.6) 可知, 当 $-\lg c(\text{HSeO}_3^-) = 1$ 时, $\lg \frac{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{c(\text{H}^+)} = 1.6$, 即 $c(\text{HSeO}_3^-) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\frac{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{c(\text{H}^+)} = 10^{1.6}$, $K_{a1} = \frac{c(\text{HSeO}_3^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)} = \frac{10^{-1}}{10^{1.6}} = 10^{-2.6}$, 当 $c(\text{H}_2\text{SeO}_3) = c(\text{HSeO}_3^-)$ 时, $c(\text{H}^+) = \frac{K_{a1}c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{c(\text{HSeO}_3^-)} = K_{a1} = 10^{-2.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液呈酸性, 故 B 正确; $\text{pH} = 7$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{c(\text{HSeO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_{a1}} = \frac{10^{-7}}{10^{-2.6}} = 10^{-4.4}$, 由点 (4, 4.3) 可知, 当 $-\lg c(\text{SeO}_3^{2-}) = 4$ 时, $\lg \frac{c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{H}^+)} = 4.3$, 即 $c(\text{SeO}_3^{2-}) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\frac{c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{H}^+)} = 10^{4.3}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{SeO}_3^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HSeO}_3^-)} = \frac{10^{-4}}{10^{4.3}} = 10^{-8.3}$, $\text{pH} = 7$ 时, $\frac{c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{SeO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_{a2}} = \frac{10^{-7}}{10^{-8.3}} = 10^{1.3}$, 故此时溶液中大量存在的含 Se 离子为 HSeO_3^- , 几乎不含 H_2SeO_3 , 反应的离子方程式为 $\text{HSeO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, 故 C 错误; 忽略溶液混合引起的体积变化, 根据元素守恒, 滴定过程中一直存在 $c(\text{Na}^+) +$

$c(\text{H}_2\text{SeO}_3) + c(\text{HSeO}_3^-) + c(\text{SeO}_3^{2-}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HSeO}_3^-) + 2c(\text{SeO}_3^{2-})$, 两式相减得 $c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{SeO}_3) + 2c(\text{HSeO}_3^-) + 3c(\text{SeO}_3^{2-}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{H}^+)$, 故 D 正确。

能力小专题 27 沉淀溶解平衡曲线分析

【经典真题·明考向】

例 1 D 【解析】由图可知, $\text{pH} = 6.5$ 时 $\delta(\text{Pb}^{2+}) > 50\%$, 即

$$c(\text{Pb}^{2+}) > 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 则 } c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{PbCO}_3)}{c(\text{Pb}^{2+})} <$$

$$\frac{10^{-12.1}}{1 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-7.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{Pb}^{2+}), \text{ A 项正确; 由}$$

图可知, $\delta(\text{Pb}^{2+}) = \delta(\text{PbCO}_3)$ 时, 溶液中还存在 $\text{Pb}(\text{OH})^+$, 根据 $c_0(\text{Pb}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 Pb 守恒, 溶液中 $c(\text{Pb}^{2+}) < 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 项正确; 高氯酸铅溶液呈酸性, pH 增大时应加入碱性物质, 根据电荷守恒, 选项式子左边缺少阳离子浓度, C 项正确; $\text{pH} = 8$ 时, 加入少量 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$, 难以将 pH 调到 9 以上, 故 PbCO_3 难以溶解, D 项错误。

例 2 D 【解析】向 1.0 mL 含 0.10 mmol Ag_2CrO_4 的悬浊液中滴加 0.10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液, 发生反应: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, 二者恰好完全反应时,

$$\text{NaCl 溶液的体积为 } V(\text{NaCl}) = \frac{2 \times 0.10 \text{ mmol}}{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2 \text{ mL}, 2 \text{ mL}$$

之后再加 NaCl 溶液, $c(\text{Cl}^-)$ 增大, 据 $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-)$ 可知, $c(\text{Ag}^+)$ 会随着 $c(\text{Cl}^-)$ 增大而减小, 所以 2.0 mL 后降低的曲线, 即最下方的虚线代表 Ag^+ , 升高的曲线, 即中间虚线代表 Cl^- , 则剩余最上方的实线代表 CrO_4^{2-} 。2.0 mL 时 Ag_2CrO_4 与 NaCl 溶液恰好完全反应, 则 a 点时溶质为 NaCl 和 Na_2CrO_4 , 电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{Ag}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CrO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 此时 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{Ag}^+)$ 可忽略不计, a 点为 Cl^- 和 CrO_4^{2-} 曲线的交点, 即 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = c(\text{Cl}^-)$, 则溶液中 $c(\text{Na}^+) \approx 3c(\text{Cl}^-)$, A 错误; 当 $V(\text{NaCl}) = 1.0 \text{ mL}$ 时, 有一半的 Ag_2CrO_4 转化为 AgCl , Ag_2CrO_4 与 AgCl 共存, 均达到沉淀溶解平衡, 取图中横坐标为 1.0 mL 的点, 得 $K_{sp}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) = 10^{-5.18} \times 10^{-4.57} = 10^{-9.75}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+)c(\text{CrO}_4^{2-}) = (10^{-5.18})^2 \times 10^{-1.60} = 10^{-11.96}$, 则

$$\frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{10^{-9.75}}{10^{-11.96}} = 10^{2.21}, \text{ B 错误; } V < 2.0 \text{ mL 时,}$$

Ag^+ 未沉淀完全, 体系中 Ag_2CrO_4 和 AgCl 共存, 则

$$\frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})} \text{ 为定值, 即}$$

$$\frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)} \text{ 为定值, 由图可知, 在 } V \leq 2.0 \text{ mL 时}$$

$c(\text{Ag}^+)$ 并不是定值, 则 $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)}$ 的值也不是定值, 会变化, C 错误; $V > 2.0 \text{ mL}$ 时 AgCl 处于饱和状态, $V(\text{NaCl}) = 2.4 \text{ mL}$

时,图像显示 $c(\text{Cl}^-) = 10^{-1.93} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{10^{-9.75}}{10^{-1.93}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-7.82} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $y_1 = -7.82$, 此时 Ag_2CrO_4 全部转化为 AgCl , $n(\text{CrO}_4^{2-})$ 守恒, 等于起始时 $n(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, 则 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{n(\text{CrO}_4^{2-})}{V} = \frac{0.1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(1.0 + 2.4) \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{1}{34} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $y_2 = \lg c(\text{CrO}_4^{2-}) = \lg \frac{1}{34} = -\lg 34$, D 正确。

【最新模拟·精准练】

1. B 【解析】对于 PbCO_3 , $K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$, $-\lg c(\text{Pb}^{2+}) = -\lg K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3) + \lg c(\text{CO}_3^{2-})$, 同理对于 PbI_2 , $-\lg c(\text{Pb}^{2+}) = -\lg K_{\text{sp}}(\text{PbI}_2) + 2\lg c(\text{I}^-)$, 图像斜率更大的代表 $-\lg c(\text{Pb}^{2+})$ 与 $-\lg c(\text{I}^-)$ 的关系, 即 L_1 对应的是 $-\lg c(\text{Pb}^{2+})$ 与 $-\lg c(\text{I}^-)$ 的关系变化, L_2 对应的是 $-\lg c(\text{Pb}^{2+})$ 与 $-\lg c(\text{CO}_3^{2-})$ 的关系变化, A 正确; p 点 PbCO_3 的离子积大于 PbCO_3 的溶度积常数, 所以其结晶速率大于其溶解速率, B 错误; $\text{PbCO}_3(\text{s}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbI}_2(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, 平衡常数 $K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{I}^-)} = \frac{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{PbI}_2)} = \frac{10^{-13.1}}{10^{-8}} = 10^{-5.1}$, 将 PbCO_3 浸泡到饱和 KI 溶液中几乎不能转化为 PbI_2 , C 正确; q 点是 L_2 对应溶液的悬浊液, $c(\text{Pb}^{2+}) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 加水稀释, $K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)$ 不变, $c(\text{Pb}^{2+})$ 减小, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 增大, 最终 $c(\text{Pb}^{2+})$ 、 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 几乎相等, 可以使浊液由 q 点向 m 点方向移动, D 正确。

2. C 【解析】由题可知 $c(\text{Cl}^-)$ 越大, $c(\text{Ag}^+)$ 越小, $c([\text{AgCl}_2]^-)$ 越大, 即与纵坐标交点为 (0, 9.74) 的线代表 Ag^+ 。 $c(\text{Cl}^-) = 10^{-2.52} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 $c(\text{Ag}^+) = c([\text{AgCl}_2]^-)$, 根据元素守恒得 $n(\text{NO}_3^-) = n(\text{Ag}^+) + n([\text{AgCl}_2]^-) + n(\text{AgCl})$, 即 $n(\text{NO}_3^-) = 2n([\text{AgCl}_2]^-) + n(\text{AgCl})$, $c(\text{NO}_3^-) > 2c([\text{AgCl}_2]^-)$, A 正确; 由图像可知, $c(\text{Cl}^-) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 $c(\text{Cl}^-) > c([\text{AgCl}_2]^-) > c(\text{Ag}^+)$, B 正确; $\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$ 的平衡常数 $K = \frac{c([\text{AgCl}_2]^-)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{Cl}^-)}$, 将两直线交点坐标数值代入得 $\frac{10^{-7.22}}{10^{-7.22} \times (10^{-2.52})^2} = 10^{5.04}$, C 错误; 用 Cl^- 沉淀 Ag^+ , 当溶液中 Cl^- 浓度过大时, 导致 $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$ 平衡正向移动, 沉淀效果不好, D 正确。

能力小专题 28 K_{sp} 的计算与应用

【经典真题·明考向】

例 1 D 【解析】由于 AgCl 和 AgBr 中阴、阳离子个数比均为 1:1, 即两者沉淀溶解平衡曲线平行, 所以①代表 Ag_2CrO_4 , 由于相同条件下, AgCl 溶解度大于 AgBr , 即 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$, 所以②代表 AgCl , 则③代表 AgBr , 根据①上的点 (2.0, 7.7), 可求得 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \times c(\text{CrO}_4^{2-}) =$

$(10^{-2})^2 \times 10^{-7.7} = 10^{-11.7}$, 根据②上的点 (2.0, 7.7), 可求得 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-) = 10^{-2} \times 10^{-7.7} = 10^{-9.7}$, 根据③上的点 (6.1, 6.1), 可求得 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Br}^-) = 10^{-6.1} \times 10^{-6.1} = 10^{-12.2}$ 。由分析得, 曲线②为 AgCl 沉淀溶解平衡曲线, 故 A 正确; 反应 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{HCrO}_4^-$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{Ag}^+)c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{Ag}^+)c(\text{CrO}_4^{2-})c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}^+)c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = \frac{10^{-11.7}}{10^{-6.5}} = 10^{-5.2}$, 故 B 正确; 当 Cl^- 恰好滴定完全后, 稍过量的 Ag^+ 才会与 CrO_4^{2-} 反应, 产生砖红色沉淀而指示终点, Cl^- 恰好沉淀完全时, $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = 10^{-4.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 为得到砖红色沉淀, $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-4.85})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 指示剂的浓度不宜超过 $10^{-2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 否则滴定终点提前, 故 C 正确; 当滴定 Br^- 到达终点时, AgBr 和 Ag_2CrO_4 同时存在, $\frac{c(\text{Br}^-)}{c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{c(\text{Br}^-) \cdot c^2(\text{Ag}^+)}{c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) \cdot c(\text{Ag}^+)}{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{10^{-12.2} \times c(\text{Ag}^+)}{10^{-11.7}} = 10^{-0.5} c(\text{Ag}^+)$, 此时溶液中 $c(\text{Ag}^+) \neq 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\frac{c(\text{Br}^-)}{c(\text{CrO}_4^{2-})} \neq 10^{-0.5}$, 故 D 错误。

例 2 (1) 5.9×10^{-7} (2) $K \cdot K_{\text{sp}}$ (3) ZnSO_4 、 K_2SO_4 $10^{-16.7}$

【解析】(1) 已知 $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2] = 5.9 \times 10^{-15}$, 若“沉钴过滤”的 pH 控制为 10.0, 则溶液中 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Co^{2+} 浓度为 $\frac{K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{5.9 \times 10^{-15}}{(1.0 \times 10^{-4})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(2) Cu^+ 在配体 L 的水溶液中形成 $[\text{Cu}(\text{L})_2]^+$, 则 $\text{Cu}^+ + 2\text{L} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{L})_2]^+$ 的平衡常数 $K = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{L})_2]^+\}}{c(\text{Cu}^+) \cdot c^2(\text{L})}$; CuBr 在水中的溶度积常数 $K_{\text{sp}} = c(\text{Cu}^+) \cdot c(\text{Br}^-)$; CuBr 在配体 L 的水溶液中溶解反应为 $\text{CuBr}(\text{s}) + 2\text{L}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{L})_2]^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$, 该反应的平衡常数为 $\frac{c\{[\text{Cu}(\text{L})_2]^+\} \cdot c(\text{Br}^-)}{c^2(\text{L})} = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{L})_2]^+\} \cdot c(\text{Br}^-) \cdot c(\text{Cu}^+)}{c^2(\text{L}) \cdot c(\text{Cu}^+)} = K \cdot K_{\text{sp}}$ 。(3) 最终得到“除钴液”中含有的金属离子主要是 Zn^{2+} 和 K^+ , 而阴离子是在酸浸时引入的 SO_4^{2-} , 因此其中主要的盐有 ZnSO_4 和 K_2SO_4 。当溶液 pH=1.1 时 $c(\text{H}^+) = 10^{-1.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{H}^+)} = 10^{-12.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Co^{3+} 恰好完全沉淀, 此时溶液中 $c(\text{Co}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-5} \times (10^{-12.9})^3 = 10^{-43.7}$, “除钴液”的 pH=5, 即 $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{H}^+)} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时溶液中 $c(\text{Co}^{3+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} =$

$$\frac{10^{-43.7}}{(10^{-9})^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-16.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

【最新模拟·精准练】

1. 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,则浸泡后溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{3 \times 10^{-9}}{0.5} \text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1} = 6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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; $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 +$

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。

2. (1) $3.2 \leq \text{pH} < 6.4$

(2) -0.6

【解析】(1)由题干表中数据可知,“除铁”时即让 Fe^{3+} 完全沉淀而 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 不沉淀,则应调节溶液 pH 的范围为 $3.2 \leq \text{pH} < 6.4$ 。

(2)调节溶液 pH 为 9.5 时,此时溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-4.5} \text{ mol} \cdot$

L^{-1} , $c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-5} \times (10^{-5.3})^2}{(10^{-4.5})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$

$10^{-6.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Co}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-5} \times (10^{-5.5})^2}{(10^{-4.5})^2} \text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $\text{p}[\frac{c(\text{Co}^{2+})}{c(\text{Ni}^{2+})}] = -\lg \frac{c(\text{Co}^{2+})}{c(\text{Ni}^{2+})} = -\lg \frac{10^{-6}}{10^{-6.6}} =$

-0.6 。

3. 1.4×10^{-3}

【解析】用 CaCO_3 “沉铁”发生反应 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons$

$\text{FeCO}_3(\text{s}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})} =$

$\frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{FeCO}_3)} = 140$, 当 Fe^{2+} 恰好沉淀完全时(浓度为 $1 \times$

$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = 140 \times c(\text{Fe}^{2+}) = 1.4 \times$

$10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

思维进阶突破(二) 化学反应原理

难点 1 热化学方程式书写与盖斯定律的应用

【真题示例】

例 1 —67

【解析】将第一个热化学方程式命名为①,将第二个热化学方程式命名为②。根据盖斯定律可知,① $\times 3 +$ ②可得 $3\text{CH}_4(\text{g}) + 3\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + 6\text{HBr}(\text{g})$, 故该反应反应热 $\Delta H =$

$(-29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 3 + 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例 2 $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

【解析】根据盖斯定律,总反应 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN}(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 可以由反应 i + 反应 ii + 反应 iii 得到,故 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ 。

【对点演练】

1. 105.9 AD

【解析】由题干已知: i. $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -164.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ii. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则可知目标反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 可由反应 ii - i 得到,根据盖斯定律可知,该反应的反应热 $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = +206.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 又知反应热 $\Delta H = E_{\text{a}}(\text{正}) - E_{\text{a}}(\text{逆})$, 则该反应逆反应的活化能 $E_{\text{a}}(\text{逆})$ 为 $312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (+206.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 105.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。升高温度和移出 H_2 都可以使平衡右移,故选 AD。

2. +80.1

【解析】根据几种物质的摩尔生成焓可知:① $4\text{C}(\text{s}) + 5\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) \quad \Delta H = -134.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ② $3\text{C}(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) \quad \Delta H = +20.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ③ $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) \quad \Delta H = -74.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 则副反应可由反应② + 反应③ - 反应①得到, $\Delta H_2 = (20.4 - 74.8 + 134.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +80.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

难点 2 化学平衡图像分析、条件控制及原因解释

【真题示例】

例 1 (1) BD

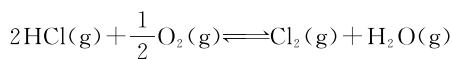
(2) 流速过快时,反应未达到平衡,未达平衡时, T_3 温度低于 T_2 和 T_1 , 则反应速率低, HCl 的转化率低

(3) 6

【解析】(1)增大 HCl 的流速,由图像可知, HCl 的转化率减小, A 不符合题意;在流速较低时 HCl 的转化率可视为平衡转化率,由于该反应为放热反应,所以在流速低时,温度越高, HCl 的转化率越小,故 T_1 为 440°C , T_2 为 400°C , T_3 为 360°C , M 点对应温度为 360°C , 由图像可知,升高温度, HCl 的转化率增大, B 符合题意;增大 $n(\text{HCl}) : n(\text{O}_2)$, HCl 的转化率减小, C 不符合题意; M 点还未达到平衡,使用高效催化剂,可以增加该温度下的反应速率,使单位时间内 HCl 的转化率增加, D 符合题意。

(2)相较于低流速,较高流速时反应物分子来不及在催化剂表面接触而发生反应,导致转化率下降,未达到平衡, HCl 的转化率主要与反应速率有关, T_3 温度低于 T_2 和 T_1 , 反应速率低,故氯化氢的转化率低。

(3)由图像可知, N 点 HCl 的平衡转化率为 80%, 设起始 $n(\text{HCl}) = n(\text{O}_2) = 4 \text{ mol}$, 可列出三段式:



起始量/mol	4	4	0	0
变化量/mol	3.2	0.8	1.6	1.6
平衡量/mol	0.8	3.2	1.6	1.6

则用平衡物质的量分数代替平衡浓度计算的平衡常数 $K =$

$$\frac{\frac{1.6}{7.2} \times \frac{1.6}{7.2}}{\left(\frac{0.8}{7.2}\right)^2 \times \left(\frac{3.2}{7.2}\right)^{\frac{1}{2}}} = 6。$$

例 2 (1) H_2 当温度高于 T_1 , 只发生反应 II, 该反应为放热反应, 温度升高, 平衡逆向移动, $n(\text{CO}_2)$ 减小, 反应前后气体分子数不变, 气体总物质的量不变, 所以 CO_2 的摩尔分数减小

$$(2) \frac{5}{9} \quad 0.5 \quad \text{不变} \quad \text{不变}$$

【解析】 (1) 图示温度范围内 $\text{C}(\text{s})$ 已完全反应, 则反应 I 已经进行完全, 反应 II 和 III 均为放热反应, 从开始到 T_1 , 温度不断升高, 反应 II 和 III 平衡逆向移动, 依据反应 II, H_2 的物质的量减小, 摩尔分数减小, CO 的物质的量增大, 摩尔分数增大, $\Delta n(\text{H}_2) = \Delta n(\text{CO})$, 则二者摩尔分数变化程度相同, 所以 a 线代表 H_2 的摩尔分数的变化, b 线代表 CO 的摩尔分数的变化, 则 c 线代表 CO_2 的摩尔分数随温度的变化。开始到 T_1 , CO_2 的摩尔分数升高, 说明在这段温度范围内, 反应 III 占主导; 当温度高于 T_1 , $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 已完全分解, 只发生反应 II, 反应 II 为反应前后气体分子数不变的放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, $n(\text{CO}_2)$ 减小, 气体总物质的量不变, 所以 CO_2 的摩尔分数减小。

(2) 压强 p 下、温度为 T_0 时, H_2 、 CO 、 CO_2 达平衡时的摩尔分数分别为 0.50、0.15、0.05, 则 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的摩尔分数为 $1 - 0.50 - 0.15 - 0.05 = 0.30$, 则反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p =$

$$\frac{p(\text{CO}_2) \times p(\text{H}_2)}{p(\text{CO}) \times p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.05p \times 0.50p}{0.15p \times 0.30p} = \frac{5}{9}。平衡时 n(\text{总}) = 4 \text{ mol}, 则 n(\text{H}_2\text{O}) =$$

$4 \text{ mol} \times 0.30 = 1.2 \text{ mol}, n(\text{H}_2) = 4 \text{ mol} \times 0.50 = 2 \text{ mol}, n(\text{CO}) = 4 \text{ mol} \times 0.15 = 0.6 \text{ mol}, n(\text{CO}_2) = 4 \text{ mol} \times 0.05 = 0.2 \text{ mol}$, 根据 H_2O 分子中 H、O 原子个数比为 2:1, 则

$$\frac{2n(\text{H}_2\text{O}) + 2n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) + 2n(\text{CO}_2) + 2n(\text{CaCO}_3)} = 2, \text{ 可得}$$

$n(\text{CaCO}_3) = 0.5 \text{ mol}$ [由反应 I 可知, 生成的 CO 和 H_2 物质的量相同, 则 $n(\text{H}_2) - n(\text{CO}) = 2n(\text{CO}_2) + 2n(\text{CaCO}_3)$, 代入数据, 可得 $n(\text{CaCO}_3) = 0.5 \text{ mol}$]。反应 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$ 的 $K_p(\text{III}) =$

$\frac{1}{p(\text{CO}_2)}$, 若向平衡体系中通入少量 $\text{CO}_2(\text{g})$, 重新达平衡后, 温度不变, $K_p(\text{III})$ 不变, 则分压 $p(\text{CO}_2)$ 不变, CO_2 加入瞬间, 为维持恒压, 容器的容积增大, $p(\text{CO})$ 、 $p(\text{H}_2\text{O})$ 、 $p(\text{H}_2)$ 均减小, 达平衡后, 因 $p(\text{CO}_2)$ 不变, $K_p(\text{II})$ 不变, 则 $p(\text{CO})$ 不变, 结果相当于反应 II 不移动。

【对点演练】

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 上被吸附转化为 $\text{CO}_2(\text{Cu})$, 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, 而改变温度不考虑对活化能的影响, 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, 从而使得升温过程中 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) BC (2) ① A ② 温度升高, 反应速率增大, 异丁烷转化率增大, 副反应的反应速率增大的程度更大, 异丁烯选择性下降

【解析】 (1) 主反应和副反应都是气体分子数增大的吸热反应, 则提高异丁烷的转化率选择高温、低压。(2) 由图甲可知, 温度越高, 异丁烷的转化率越大, 但是随着温度升高, 异丁烯的选择性减小, 即更多的异丁烷转化为丙烯, 丙烯的产率增大, A 错误; 氮气不参与反应, 混入氮气的目的之一是减小异丁烷的吸附速率, 同时能带走催化剂局部多余的热量, 从而抑制催化剂的积碳, B 正确; 从图乙可知, 空速增加, 异丁烷的转化率减小, 原因可能为通入异丁烷的速率过快, 原料气在催化剂中停留的时间过短, 催化不完全, 导致异丁烷转化率减小, C 正确; 图乙中, 空速增加, 异丁烯的选择性升高, 原因可能为通入异丁烷的速率增大, 原料气将生成的异丁烯吹出, 产物浓度减小, 主反应化学平衡正向移动, 抑制了副反应的发生, D 正确。②主副反应都是吸热反应, 升高温度, 两个反应的化学平衡均正向移动, 异丁烷的转化率增大, 但是温度升高对副反应平衡移动的影响更大, 副反应的反应速率增大的程度更大, 故异丁烯选择性下降。

难点 3 各类平衡常数及相关计算

【真题示例】

例 1 40

【解析】 干燥 NH_4HCO_3 固体需将含的水分变为蒸气, 0.72 g H_2O 的物质的量为 0.04 mol , 故 $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.5 \times 10^2 \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \times n(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ kPa}$, NH_4HCO_3 分解的反应为 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$, 故 NH_4HCO_3 分解的平衡常数 $K_p = p(\text{NH}_3) p(\text{CO}_2) p(\text{H}_2\text{O}) = 4 \times 10^4 (\text{kPa})^3$, 解得 $p(\text{NH}_3) = 40 \text{ kPa}$, 故为保证 NH_4HCO_3 不

分解, $Q_p > K_p$, NH_3 的分压应不低于 40 kPa。

例 2 (1) $T_3 > T_2 > T_1$ 该正反应为气体分子数减小的放热反应, 升高温度, 初始体系中反应物浓度小, 平衡逆移, 平衡时 Δp 减小 75% 0.03

(2) ① 5.54 ② 0.033

【解析】 (1) 该正反应为气体分子数减小的反应, 因此反应正向进行程度越大, 平衡时容器内压强越小, 则 Δp 越大。为维持体系初始压强为 240 kPa, 升高温度时, 初始反应物浓度降低, 温度和浓度的影响均使平衡逆向移动, 则 Δp 减小, 温度由 T_3 到 T_1 逐渐降低, 即 $T_3 > T_2 > T_1$ 。由题图中 M 点可知, 进料比 $n(\text{SO}_2) : n(\text{Cl}_2) = 2$, 体系初始压强为 240 kPa, 则 $p(\text{SO}_2) = \frac{2}{3} \times 240 \text{ kPa} = 160 \text{ kPa}$, $p(\text{Cl}_2) = (240 - 160) \text{ kPa} = 80 \text{ kPa}$, 平衡时 $\Delta p = 60 \text{ kPa}$, 已知恒温恒容情况下, 容器内气体物质的量之比等于压强之比, 可据此列出“三段式”。

	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta p$		
起始压强/kPa	160	80	0
转化压强/kPa	60	60	60
平衡压强/kPa	100	20	60

可计算得 $\alpha(\text{Cl}_2) = \frac{60 \text{ kPa}}{80 \text{ kPa}} \times 100\% = 75\%$, 利用 M 点数据,

T_1 温度下用分压表示的平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}{p(\text{SO}_2) \cdot p(\text{Cl}_2)} =$

$\frac{60 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa} \times 20 \text{ kPa}} = 0.03 \text{ kPa}^{-1}$ 。(2) ① 根据化学反应速率的计算公式, $v(\text{X}) = \frac{\Delta c(\text{X})}{\Delta t}$, 60 min 时, $c(\text{X}) = 6.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$-v(\text{X}) \cdot \Delta t = 6.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.042 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \times 30 \text{ min} = 5.54 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

② 若 0~60 min 产物 T 的含量可忽略不计, 则认为④⑤几乎

不发生, 已知 $\frac{v(\text{D})}{v(\text{G})} = \frac{\frac{\Delta c(\text{D})}{\Delta t}}{\frac{\Delta c(\text{G})}{\Delta t}} = \frac{\Delta c(\text{D})}{\Delta c(\text{G})}$, 又由题给反应速率方

程推知, $\frac{v(\text{D})}{v(\text{G})} = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k_2 c(\text{M}) c(\text{Cl}_2)}{k_3 c(\text{M}) c(\text{Cl}_2)} = \frac{k_2}{k_3} = 3$, 则 $\Delta c(\text{G}) =$

$\frac{1}{3} \times \Delta c(\text{D}) = 0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 60 min 时 $c(\text{G}) =$

$0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【对点演练】

1. 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 CO_2 的物质的量等于生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的物质的量, 生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的物质的量为 0.6a mol, 则转化 CO_2 的物质的量为 0.6a mol, CO_2 的转化率为 $\frac{0.6a \text{ mol}}{a \text{ mol}} \times 100\% = 60\%$; 平衡时 CO_2 的物质的量为 0.4a mol, 由反应 III 可知, CO 和 CH_3OH (g) 总物质的量为 0.6a 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 H_2 的物质的量为 $3.2a \text{ mol} - 0.4a \text{ mol} - 0.6a \text{ mol} - 0.6a \text{ mol} = 1.6a \text{ mol}$, H_2 转化的物质的量为 $3a \text{ mol} - 1.6a \text{ mol} = 1.4a \text{ mol}$, 根据 H 守恒, 平衡时 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的物质的量为

$\frac{1.4a \text{ mol} \times 2 - 0.6a \text{ mol} \times 2}{4} = 0.4a \text{ mol}$, 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 的压强平衡

常数 $K_p = \frac{\frac{0.4a \text{ mol}}{3.2a \text{ mol}} \times 0.8p_0}{\left(\frac{0.2a \text{ mol}}{3.2a \text{ mol}} \times 0.8p_0\right) \times \left(\frac{1.6a \text{ mol}}{3.2a \text{ mol}} \times 0.8p_0\right)^2} =$

$\frac{25}{2p_0^2}$ 。

2. (1) $> \frac{K_{p3}}{K_{p2}^2}$

(2) 0.15

【解析】 (1) 图像显示温度升高, pK_{p3} 减小, 即温度升高, K_{p3} 增大, 所以升高温度, 反应 III 正向移动, 故 $\Delta H_3 > 0$; 根据盖斯定律, 反应 III - 反应 II $\times 2$ 得反应 $2\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2$

(g), 所以 $K = \frac{K_{p3}}{K_{p2}^2}$ 。

(2) 该温度下忽略反应 III, 反应 II: $\text{CO}(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ 左右两边气体化学计量数之和相等, 充分反应达

平衡时总压强为 $0.9p_0$, 所以平衡时 $n_{\text{总}} = 5 \times \frac{0.9p_0}{p_0} \text{ mol} =$

4.5 mol, 即反应 I: $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的发生使得容器内气体物质的量减少 $5 \text{ mol} - 4.5 \text{ mol} =$

0.5 mol, 由于反应 I 左边的气体化学计量数之和比右边大 1, 所以反应 I 转化的 $n(\text{CO}) = n(\text{CO}_2) = n(\text{N}_2\text{O}) = 0.5 \text{ mol}$, 转化的 $n(\text{NO}) = 1 \text{ mol}$, 列三段式表示:

	$\text{CO}(\text{g}) +$	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_2(\text{g}) +$	$\text{N}_2(\text{g})$
始/mol	2	0		0	1
转/mol	0.25	0.25		0.25	0.25
平/mol	$2 - 0.5 = 1.5$	$0.5 - 0.25 = 0.25$		$0.25 + 0.5 = 0.75$	1.25

	$\text{CO}(\text{g}) +$	$2\text{NO}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_2(\text{g}) +$	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$
始/mol	2	2		0	0
转/mol	0.5	1		0.5	0.5
平/mol	$2 - 0.5 = 1.5$	$2 - 1 = 1$		$0.25 + 0.5 = 0.75$	$0.5 - 0.25 = 0.25$

平衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{CO})$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}) \cdot c(\text{CO}_2)$, 所以 $k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{CO}) = k_{\text{逆}} \cdot$

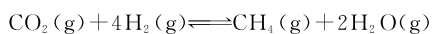
$c(\text{N}_2\text{O}) \cdot c(\text{CO}_2)$, 即 $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c(\text{N}_2\text{O}) \cdot c(\text{CO}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{CO})} = \frac{0.25 \times 0.75}{1^2 \times 1.25} = 0.15$ 。

3. (1) b ii (2) 0.04 625

【解析】 (1) 温度较低时, CO 的物质的量分数约为 0, 对于反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 升高温度, 反应逆向移动, H_2 的物质的量

分数增大, CH_4 和 H_2O 的物质的量分数减小, 且 CH_4 和 H_2O 的物质的量分数之比为 1:2, 故图中 a、b、c 代表的物质分别为 H_2O 、 CH_4 、 H_2 ; 温度低于 500 °C 时, CO 的物质的量分数约为 0, 说明 CO 几乎完全反应, 化学平衡常数越大, 反应越完全, 则反应 Ⅱ 的化学平衡常数大。

(2) $T < 500\text{ }^\circ\text{C}$, 起始时 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)} = 4$, 设 CO_2 的起始量为 $a\text{ mol}$, 变化量为 $x\text{ mol}$, 则 H_2 的起始量为 $4a\text{ mol}$, 列三段式计算如下:



起始量/mol	a	$4a$	0	0
转化量/mol	x	$4x$	x	$2x$
平衡量/mol	$a-x$	$4a-4x$	x	$2x$

M 点时, $n(\text{CH}_4) = n(\text{H}_2)$, 即 $4a - 4x = x$, 整理得 $x = 0.8a$, 则平衡时 CO_2 、 H_2 、 CH_4 、 H_2O 的物质的量分别为 $0.2a\text{ mol}$ 、 $0.8a\text{ mol}$ 、 $0.8a\text{ mol}$ 、 $1.6a\text{ mol}$, 各气体的总物质的量为 $(0.2a + 0.8a + 0.8a + 1.6a)\text{ mol} = 3.4a\text{ mol}$, 在恒温恒容下, 压强之比等于物质的量之比, 则 $\frac{5a}{3.4a} = \frac{1\text{ atm}}{p}$, 平衡时 $p = \frac{3.4}{5}\text{ atm}$,

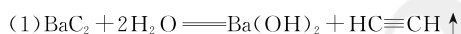
平衡分压 $p(\text{CO}_2) = \frac{0.2a\text{ mol}}{3.4a\text{ mol}} \times \frac{3.4}{5}\text{ atm} = 0.04\text{ atm}$, 平衡常

数 $K_p = \frac{p(\text{CH}_4) \times p^2(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \times p^4(\text{H}_2)} =$

$$\frac{\left(\frac{0.8a}{3.4a} \times \frac{3.4}{5}\text{ atm}\right) \times \left(\frac{1.6a}{3.4a} \times \frac{3.4}{5}\text{ atm}\right)^2}{\left(\frac{0.2a}{3.4a} \times \frac{3.4}{5}\text{ atm}\right) \times \left(\frac{0.8a}{3.4a} \times \frac{3.4}{5}\text{ atm}\right)^4} = 625\text{ atm}^{-2}。$$

思维模型构建——化学反应原理

【思维模型构建】



(3) ① BaO ② $t_1 \sim t_2$ 段速率不变, t_2 时刻后速率为 0 固体反应物的量不影响反应速率, t_2 时刻后反应物消耗完毕

【核心素养提升】

1. (1) +165 高温

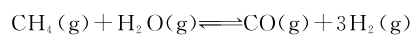
(2) 32 2.1

(3) 700 °C 之前以反应 ① 为主, 700 °C 之后 CH_4 几乎耗尽, 以反应 ② 为主, H_2 含量会先增大后减小

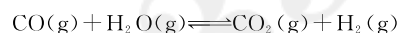
(4) 过多的 CH_4 导致 Al_2O_3 催化剂失活 分散度越高, 总表面积越大, 吸附的反应物越多

【解析】(1) 根据盖斯定律, 反应 ① + 反应 ② 得反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$, 故 $\Delta H = +206\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-41\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +165\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 反应为熵增的吸热反应, 根据 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 反应能自发进行, 则反应在高温条件下能自发进行。(2) 两个反应都消耗水, 水的物质的量分数减小, 所以曲线 p 表示水的物质的量分数与温度的变化关系, 600 °C 时, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡物质的量分数为 0.32, 体系压强为

100 kPa, 故 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡分压为 32 kPa; 两个反应都生成氢气, 氢气的物质的量分数在最初增大得最快, 所以曲线 q 表示氢气的物质的量分数与温度的变化关系; 700 °C 反应达平衡时, CH_4 的物质的量分数接近于 0, 说明温度高于 700 °C 后以反应 ② 为主, 反应 ② 是放热反应, 升高温度平衡逆向移动, 即 CO 的物质的量分数一直增大, 所以曲线 m 表示 CO 的物质的量分数与温度的变化关系, 则曲线 n 表示二氧化碳的物质的量分数与温度的变化关系; 假设起始时甲烷的物质的量为 1 mol, 水蒸气的物质的量为 3 mol, 600 °C 平衡时, 反应 ① 消耗了 $x\text{ mol}$ 水蒸气, 反应 ② 消耗了 $y\text{ mol}$ 水蒸气, 三段式表示:



起始/mol	1	3	0	0
转化/mol	x	x	x	$3x$
平衡/mol	$1-x$	$3-x-y$	$x-y$	$3x+y$



起始/mol	0	3	0	0
转化/mol	y	y	y	y
平衡/mol	$x-y$	$3-x-y$	y	$3x+y$

总的物质的量为 $(4+2x)\text{ mol}$, 据图可知 600 °C 平衡时甲烷的

物质的量分数为 0.04, 则 $\frac{1-x}{4+2x} = 0.04, x = \frac{7}{9}$; 600 °C 平衡时

氢气的物质的量分数为 0.50, 则 $\frac{3x+y}{4+2x} = 0.5, y = \frac{4}{9}$; 则总的

物质的量为 $(4+2 \times \frac{7}{9})\text{ mol} = \frac{50}{9}\text{ mol}$, 600 °C 平衡时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的

物质的量为 $3\text{ mol} - \frac{7}{9}\text{ mol} - \frac{4}{9}\text{ mol} = \frac{16}{9}\text{ mol}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的

平衡分压为 $100\text{ kPa} \times \frac{\frac{16}{9}}{\frac{50}{9}} = 32\text{ kPa}$; 一氧化碳、水、二氧化碳、

氢气的物质的量分别为 $\frac{3}{9}\text{ mol}$ 、 $\frac{16}{9}\text{ mol}$ 、 $\frac{4}{9}\text{ mol}$ 、 $\frac{25}{9}\text{ mol}$, 反

应 ② 为气体分子数不变的反应, 则在计算物质的量分数平衡常数时, 其物质的量分数可以使用物质的量代替, 其平衡常数

$$K_x = \frac{\frac{25}{9} \times \frac{4}{9}}{\frac{3}{9} \times \frac{16}{9}} \approx 2.1。$$

(3) 700 °C 之前以反应 ① 为主, 700 °C 之后 CH_4 几乎耗尽, 以反应 ② 为主, H_2 含量会先增大后减小, 导致系统中氢气的含量在 700 °C 左右出现峰值。

(4) 催化剂可以明显加快反应速率, C 组图像中平均速率最低的原因可能是过多的 CH_4 导致 Al_2O_3 催化剂失活, 使得催化效果减弱; 催化剂分散度越高, 总表面积越大, 吸附的反应物越多, 催化效果更好, 使得反应速率更快。

2. (1) -127.8

(2) ① 其他条件不变, 增大 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)}$, CO_2 平衡转化率增大

(3)①该温度下,使用不同催化剂,CO₂ 转化率还能增大

②温度过高,催化剂 Cat1 活性降低 ③1.5

【解析】 (1)由表格数据可知①H₂(g)+ $\frac{1}{2}$ O₂(g)====H₂O(l)

$\Delta H=-285.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;②C₂H₄(g)+3O₂(g)====2CO₂

(g)+2H₂O(l) $\Delta H=-1\,411.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;③C₃H₆(g)+ $\frac{9}{2}$ O₂(g)====3CO₂(g)+3H₂O(l) $\Delta H=-2\,058.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

④H₂O(g)====H₂O(l) $\Delta H=-44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;①×6-②-4×④得到 2CO₂(g)+6H₂(g)====C₂H₄(g)+4H₂O(g)

ΔH_1 ,则 $\Delta H_1=6\times(-285.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})-(-1\,411.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})-4\times(-44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=-127.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2)其他条件不变,增大 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)}$,CO₂ 平衡转化率增大,故代

表 CO₂ 平衡转化率与投料比关系的曲线是①。

(3)①达到平衡时,反应物转化率最大,且催化剂不能改变反应物的平衡转化率,则 b 点未达到平衡状态,判断依据是该温度下,使用不同催化剂,CO₂ 转化率还能增大;②b 点未达到平衡,b→c 二氧化碳转化率却下降,说明反应速率降低了,可能的原因是温度过高,催化剂 Cat1 活性降低;③根据反应

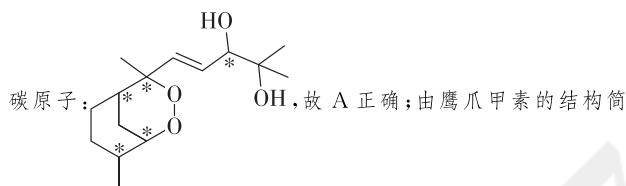
I. 2CO₂(g)+6H₂(g)====CH₂=CH₂(g)+4H₂O(g),反应 II. 3CO₂(g)+9H₂(g)====CH₃CH=CH₂(g)+6H₂O(g)可知,反应中生成的 H₂O 的物质的量是消耗的 CO₂ 的物质的量的 2 倍,故 400℃时,CO₂ 转化率为 75%,此时容器中 H₂O 的物质的量为 2×1 mol×75%=1.5 mol。

专题五 物质转化与应用(有机部分)

基础小专题 29 有机物中原子共线共面与同分异构体判断

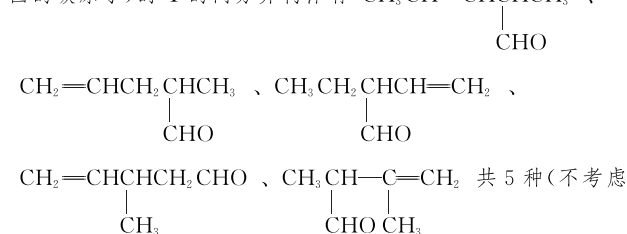
【经典真题·明考向】

例 1 B **【解析】** 连有 4 个不同的原子或原子团的碳原子称为手性碳原子,该分子中有 5 个手性碳原子,如图中“*”标记的

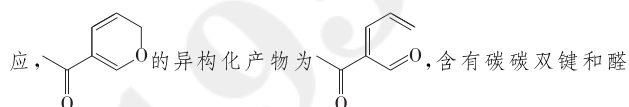


碳原子: 故 A 正确;由鹰爪甲素的分子式可知,其分子中有过氧基,过氧基的热稳定性差,所以不能在 120℃条件下干燥样品,故 B 错误;鹰爪甲素的分子式为 C₁₅H₂₆O₄,如果含有苯环,则含 15 个碳原子的分子中最多含 2n-6=15×2-6=24 个氢原子,该分子的同分异构体的结构中不可能含有苯环,故 C 正确;由鹰爪甲素的分子式可知,其分子中含羟基,即有氢键,所以其红外光谱图中会出现 3000 cm⁻¹ 以上的吸收峰,故 D 正确。

例 2 C **【解析】** 由有机物 X、Y 的结构简式可知,X 含有碳碳双键和醚键,Y 含有碳碳双键和酮羰基,红外光谱图中可以反映不同官能团或化学键的吸收峰,故依据红外光谱可确证 X、Y 存在不同的官能团,A 正确;由有机物 X 的结构简式可知,X 分子中存在两个碳碳双键所在的平面,单键可以任意旋转,故除氢原子外,X 中其他原子可能共平面,B 正确;由有机物 Y 的结构简式可知,Y 的分子式为 C₆H₁₀O,则含醛基和碳碳双键且有手性碳原子(即同时连有四个互不相同的原子或原子团的碳原子)的 Y 的同分异构体有 CH₃CH=CHCHCH₃、



立体异构),C 错误;由题干信息可知,类比 X→Y 的异构化反



应,故可发生银镜反应和加聚反应,D 正确。

【最新模拟·精准练】

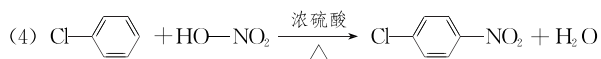
1. C **【解析】** 由 X 和 Y 的结构简式可知,X 只含酚羟基,Y 既含有酚羟基又含有醇羟基,X 和 Y 不是同类物质,不可能互为同系物,A 错误;X 与 HCHO 发生加成反应生成 Y,B 错误;Y 苯环上有两种不同化学环境的 H 原子,故 Y 苯环上的一氯代物有 2 种,C 正确;苯环与醛基都可以与 H₂ 加成,故 1 mol Z 在一定条件下与 H₂ 反应,最多消耗 4 mol H₂,D 错误。

2. A **【解析】** X 中六元环上与酯基相连的碳原子是饱和碳原子,存在与三个碳直接相连的饱和碳原子,故 X 中所有碳原子不可能位于同一平面,A 错误;X 和 Y 的分子式都为 C₁₀H₁₂O₆,X 和 Y 互为同分异构体,B 正确;X 和 Z 的相对分子质量接近,Z 中有羟基,可以形成分子间氢键使熔点较高,故 X 的熔点比 Z 低,C 正确;X 与溴水不反应,Z 中有酚羟基,酚羟基邻位的氢可以被溴取代生成沉淀,X 和 Z 可用溴水鉴别,D 正确。

能力小专题 30 多官能团有机物的结构与性质

【经典真题·明考向】

例 1 B **【解析】** 该有机物中含有氧元素,不属于烃,A 错误;该有机物中含有羟基和羧基,可以发生酯化反应,酯化反应属于取代反应,酚羟基的邻对位也可发生取代反应,含有的酯基可发生水解反应,水解反应属于取代反应,含有碳碳双键,可发生氧化反应,B 正确;将连有四个不同原子或基团的碳原子称为手性碳原子,如图标“*”所示:



【解析】由 A→B 的反应条件和 B 的结构简式可知, A 与甲醇发生酯化反应生成 B, 则 A 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$; B 与 CH_3SH 发生加成反应生成 C; C 在碱性条件下发生酯的水解反应, 酸化后生成 D, 则 D 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$;

D 与 SOCl_2 发生取代反应生成 E; 由 F 的分子式可知, F 的结构简式为 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$; F 发生硝化反应生成 G, 由 I 的结构简式可知, G 的结构简式为 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$; G 在一定条件下发生水解反应生成 H, H 的结构简式为 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$; H 与 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}$ 发生取代反应生成 I; I 与乙醇钠发生反应生成 J; 根据 E、L 的结构简式可知, J 发生硝基的还原生成 K, K 的结构简式为 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_3$;

K 与 E 发生取代反应生成 L; L 与 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{CH}_3$ 反应生成 M。

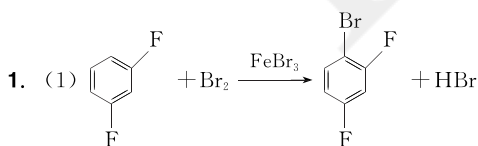
(1) A 为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, 其名称为丙烯酸。

(2) B 与 CH_3SH 发生加成反应, $-\text{H}$ 和 $-\text{SCH}_3$ 分别加到双键碳原子上生成 C。

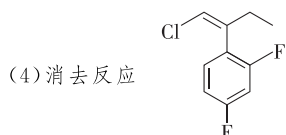
(3) 结合 C 和 E 的结构简式以及 C→D 和 D→E 的反应条件, 可知 C→D 为 C 先在碱性条件下发生水解反应后酸化, D 为 $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, D 与 SOCl_2 发生取代反应生成 E。

(4) F→G 的反应中, 苯环上碳氯键的对位引入硝基, 浓硫酸作催化剂和吸水剂, 吸收反应产物中的水, 硝化反应还需要加热, 反应的化学方程式是 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4 + \text{HO}-\text{NO}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。

【对点演练】



(2) 一氯乙酸 (3) 酮羰基 羟基



【解析】根据 E 的结构简式和 A 的分子式可知, A 的结构简式为 $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$, 由 A 到 B 的转化条件和 B 的分子式并结合 E

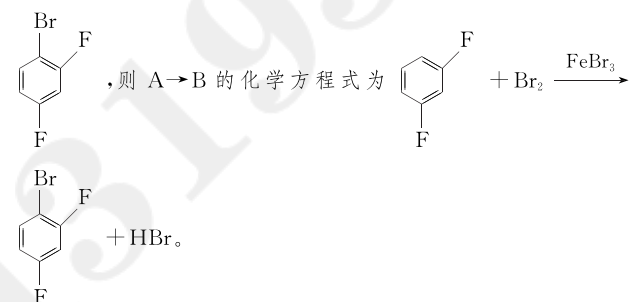
的结构简式可知, B 的结构简式为 $\text{Br}-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$, 由 B 到 C 的转化

条件并结合 C 的分子式可知, C 的结构简式为 $\text{MgBr}-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$, 由 E

的结构简式和 D 的分子式可知, D 的结构简式为 ClCH_2COOH , 由 F 的分子式和 E 到 F 的转化条件, 并结合已

知信息 i 可知, F 的结构简式为 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, 据此分析解题。

(1) 由分析可知, A 的结构简式为 $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$, B 的结构简式为 $\text{Br}-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$



(2) 由分析可知, D 的结构简式为 ClCH_2COOH , 故 D 的名称为一氯乙酸。

(3) 由分析可知, F 的结构简式为 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, 结合题干流程

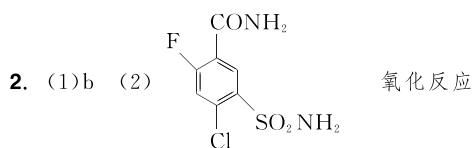
图中 E 的结构简式可知, E→F 实现了酮羰基到羟基的转化。

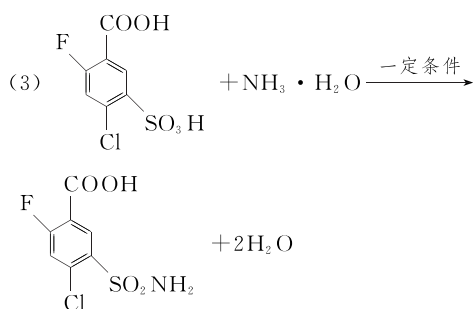
(4) 由分析可知, F 的结构简式为 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, 结合题干流程

图中 G 的结构简式 ($\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{F}$), 则 F→G 的反应类型为消

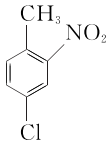
去反应, 结合消去反应的机理可知, 该反应中另一种与 G 互

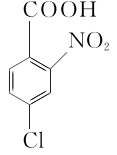
为同分异构体的副产物的结构简式为 $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{F}$ 。

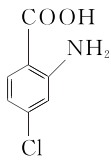


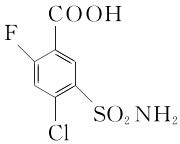


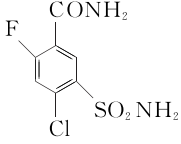
【解析】由 F 的结构简式知, A 和氯气发生取代反应在甲基对

位引入氯原子得到 B(), B 被酸性高锰酸钾溶液

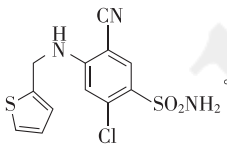
氧化为 C(), 结合 E 的化学式可知, C 中硝基被

还原为氨基得到 E(), F 发生已知反应②原理

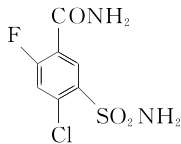
后, 再和氨水反应生成 G(), G 发生已知

反应①原理生成 H(), H 中 —CONH₂ 转

化为 —CN 得到 I, I 和 J 反应生成 K, K 与 NaN₃ 转化为 L, 结合 L 的结构简式以及 J 的化学式可知, J 为 、K

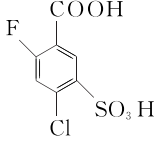
为 。

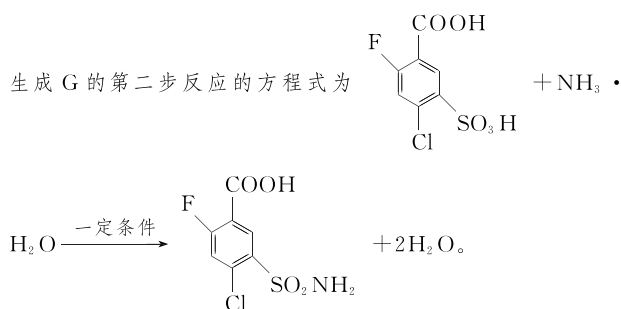
(1) C 中硝基被还原为氨基得到 E, 因此反应条件 D 应选择 Fe/HCl, 故选 b。

(2) 根据分析知, H 的结构简式为  , B → C

的反应类型是氧化反应。

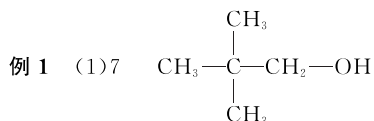
(3) 由流程结合分析可知, F 发生已知反应②原理引入

—SO₃H 得到  , 然后和氨水反应生成 G, 故 F

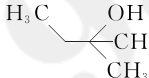


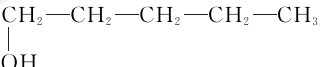
难点 2 应用有序思维突破限定条件下同分异构体书写

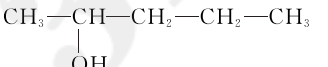
【真题示例】

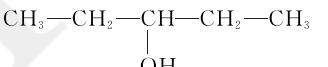


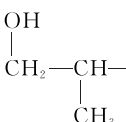
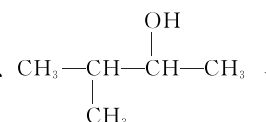
(2) 4 CH≡CCH₂CH₂CH₂CH(NH₂)C≡CH 或 CH≡CCH₂CH₂CH(NH₂)CH₂C≡CH 或 CH≡CCH₂CH₂CH(CH₂NH₂)C≡CH 或 CH≡CCH₂CH(CH₂CH₂NH₂)C≡CH

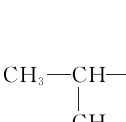
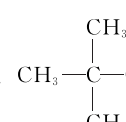
【解析】(1) D 为  , 分子式为 C₅H₁₂O, 其含有

羟基的同分异构体分别为 、

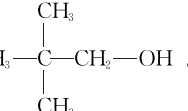
、

、

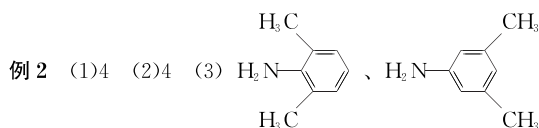
、、

、、共 7 种。

其中核磁共振氢谱有三组峰, 峰面积之比为 9 : 2 : 1 的结构

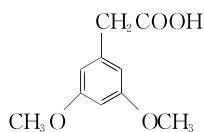
简式为 。

(2) 根据题目所给条件, D 的同分异构体中含有 2 个碳碳三键, 说明结构中不含苯环且无其他不饱和键; 不含甲基, 说明三键在物质的两端, 同分异构体中又含有手性碳原子, 因此, 可能的结构有 CH≡CCH₂CH₂CH₂CH(NH₂)C≡CH、CH≡CCH₂CH₂CH(NH₂)CH₂C≡CH、CH≡CCH₂CH₂CH(CH₂NH₂)C≡CH、CH≡CCH₂CH(CH₂CH₂NH₂)C≡CH, 共 4 种。



【解析】 (1) 呋喃的同分异构体可以发生银镜反应, 说明其同分异构体中含有醛基, 除 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ 外, 符合条件的同分异构体共有 4 种: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ 、

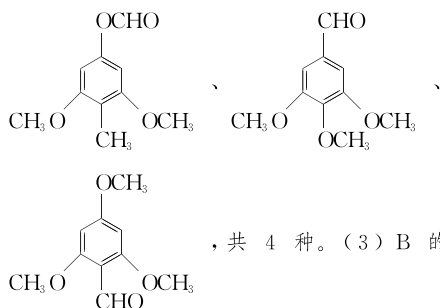
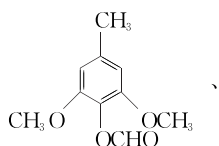
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ 。(2) 化合物 III 为



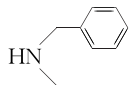
, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, 同时满足下列条件:

① 含有苯环且苯环上的一溴代物只有一种, 说明苯环上只有一种化学环境的氢原子; ② 能与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应, 生成砖红色沉淀, 说明有醛基, 根据分子式, 不饱和度为 5, 除去苯环的不饱和度, 只有一个醛基; ③ 核磁共振氢谱显示有 4 组峰, 峰面积之比为 1:2:3:6, 说明分子中有 4 种不同化学环境的氢原子, 数目分别为 1、2、

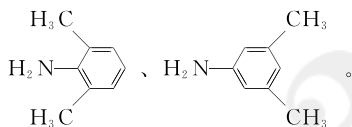
3、6, 故满足条件的同分异构体有



, 共 4 种。(3) B 的结构简式为



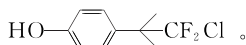
, 其同分异构体 H 能发生已知反应 II, 说明其具有 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{NH}_2$ 结构; H 还具有苯环结构, 核磁共振氢谱中显示有 4 组峰, 说明结构对称, 则其可能的结构简式为



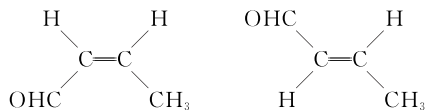
【对点演练】

1. 15 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_2\text{Cl}$

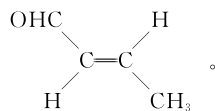
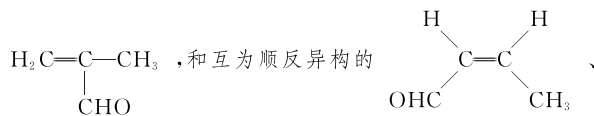
【解析】 F 的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OF}_2\text{Cl}$, 不饱和度为 4, F 的同分异构体能同时满足以下三个条件: ① 苯环上含有两个取代基; ② 与 FeCl_3 溶液发生显色反应即含有酚羟基; ③ 分子中含 $-\text{CF}_2\text{Cl}$; 则另一个取代基为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, 每一组又有邻间对三种位置异构, 一共有 $5 \times 3 = 15$ 种, 其核磁共振氢谱有 4 组峰, 且峰面积比为 1:2:2:6, 即含有两个对称甲基的结构简式为



2. 4



【解析】 ① 可以发生银镜反应, 说明含有醛基, 可使少量 Br_2 的 CCl_4 溶液褪色, 说明含有碳碳双键, 符合条件的 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ 的同分异构体有 4 种, 分别是 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 、



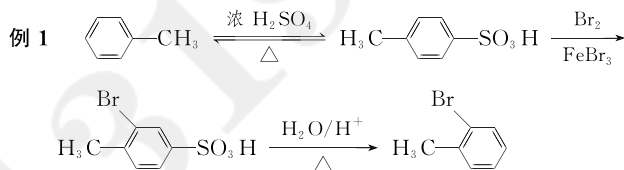
3. $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}_2$

【解析】 D 的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, 能发生银镜反应说明含有醛基或甲酸酯基, 能发生水解反应说明含有酯基, 含有 1 个手性碳, 核磁共振氢谱显示为五组峰且峰面积之比为 2:1:1:1:1,

故满足条件的结构简式为 $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

难点 3 有机合成路线设计

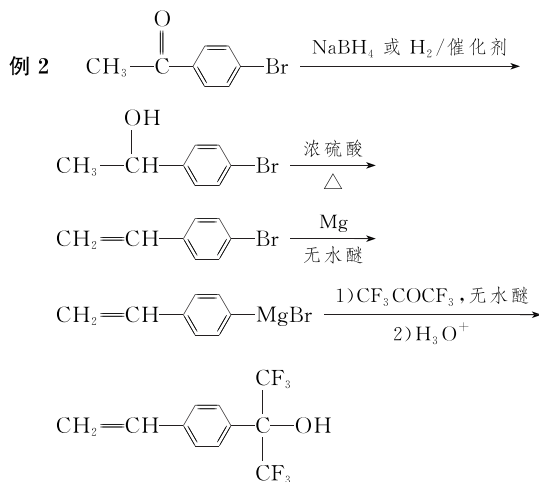
【真题示例】



【解析】 甲苯和溴在 FeBr_3 的催化下生成对溴甲苯和邻溴甲苯, 为选择性合成邻溴甲苯, 需要对甲基的对位进行处理, 利用题目中流程 C→D 步骤, 将甲苯与浓硫酸反应生成对甲基苯磺

酸, 再将对甲基苯磺酸与溴反应生成 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Br})-\text{SO}_3\text{H}$, 最后

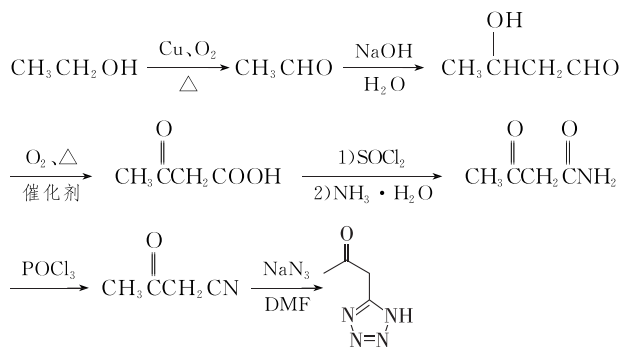
将 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Br})-\text{SO}_3\text{H}$ 中的磺酸基在酸性条件下水解得到目标化合物。



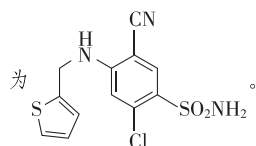
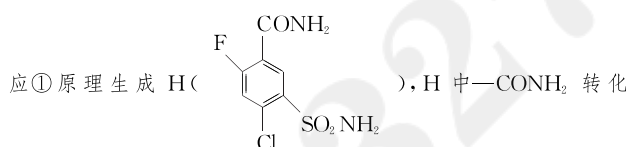
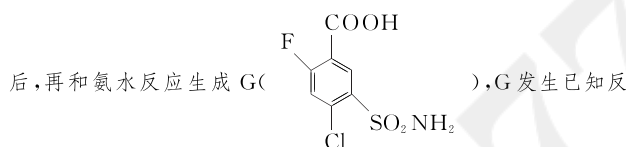
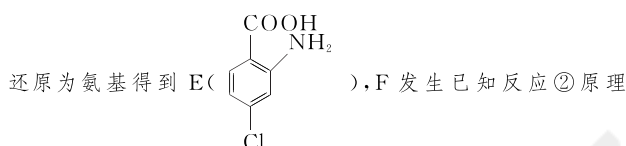
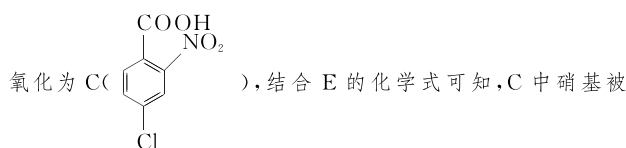
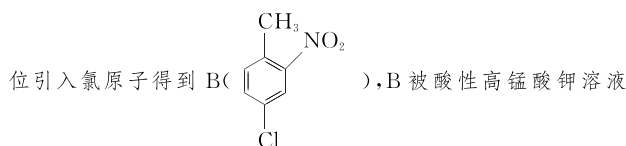
【解析】 根据题目给出的流程, 先将原料中的羰基还原为羟基, 后利用浓硫酸脱水生成碳碳双键得到 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$, 随后与 Mg 在无水醚中反应生成中间产物

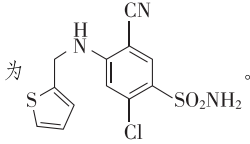
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$, 最后与 CF_3COCF_3 在无水醚中反应再水解生成目标化合物。

【对点演练】

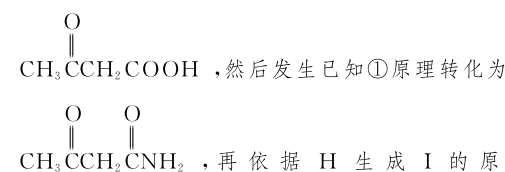


【解析】由 F 的结构简式知, A 和氯气发生取代反应在甲基对



为 。

乙醇被氧化为乙醛, 两分子乙醛在 NaOH 水溶液中转化为



, 再依据 H 生成 I 的原理转化为

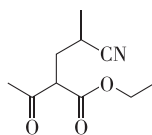
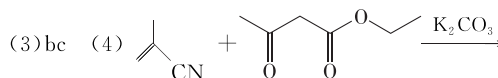
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$, 最后依据 K 和 NaN_3 生成 L 的原理得到目标产物。

思维模型构建——有机合成与推断

【思维模型构建】

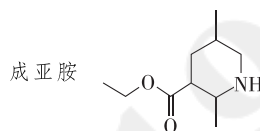
(1) NaOH 溶液(或其他碱液、强氧化剂、络合剂等)

(2) 2-甲基-2-丙烯腈(或甲基丙烯腈或异丁烯腈) d



(5) 共轭结构使 G 比亚胺稳定或生成 G 的反应活化能更小

(6) 氨基质子化之后可以保护氨基, 避免氨基与酮羰基反应生

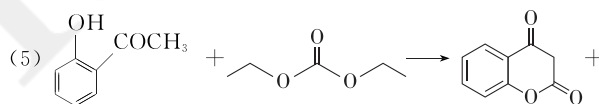


【核心素养提升】

1. (1) NaOH 水溶液, 加热



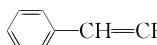
(3) 羟基、酯基 (4) 3



$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

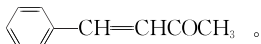
(6) 16

(7) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$

【解析】A 水解生成 B, B 被氧化生成 C, C 和丙酮发生已知中的反应生成 D, 则 D 的结构简式为  , E 和

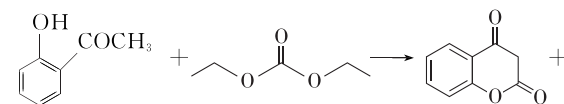


(1) 反应①是卤代烃的水解, 需要的化学试剂为 NaOH 水溶液, 条件为加热。

(2) 根据分析可知, D 的结构简式为 。反应⑤是 D 中的碳碳双键的加成反应。

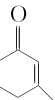
(4) 连有四个不同原子或原子团的碳原子为手性碳原子, 则 H 中连羟基的碳原子、连羟基的碳原子的右边的碳原子以及再右边的碳原子都是手性碳原子, 共 3 个。

(5) 反应④是 E 中甲基上的一个氢原子被取代, 羟基上的氢原子也被取代生成 F, 同时生成乙醇, 反应的化学方程式为



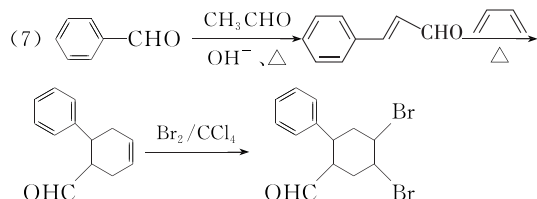
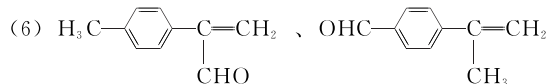
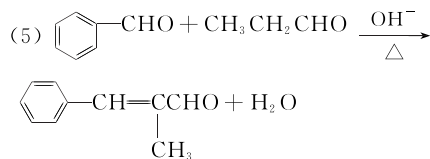
$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

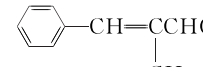
(6) 已知化合物 I 为 E 的同系物,且相对分子质量比 E 大 14,苯环上若有两个取代基,则一个为羟基,另一个为一 $-\text{COCH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$,两个取代基均有邻、间、对三种结构;若有三个取代基,则一个为羟基,一个为甲基,另一个为一 $-\text{COCH}_3$,3 个取代基在苯环上有 10 种不同位置,所以共有 16 种。

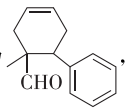
(7) 根据给出的已知方程式,合成 , 可以用分子中的酮羰基及另一个酮羰基的邻碳氢原子,两个酮羰基相隔 3 个碳原子,共有 7 个碳原子,即 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 。

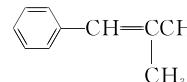
2. (1) 3-氯丙炔 (2) 酯基

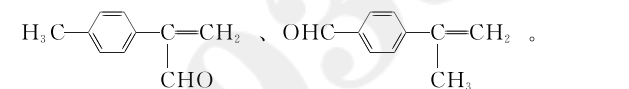
(3) $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (4) 取代反应



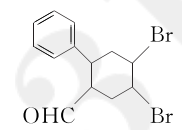
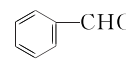
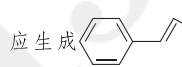
【解析】丙炔和氯气发生取代反应生成 A,之后氯原子被氰基取代,①为取代反应,生成 B 的反应:先发生水解反应后发生酯化反应,B 和 HI 的反应为加成反应;丙炔和水发生加成反应生成 C,C 能和苯甲醛发生信息①反应,说明 C 中含有醛基,则 C 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$,D 为 ,D 和

1,3-丁二烯发生信息②的反应生成的 E 为 ,E 发生加聚反应生成 Y。

(6) D 为 ,L 是 D 的同分异构体,属于芳香族化合物,说明含有苯环;与 D 具有相同官能团,说明含有碳碳双键和醛基;其核磁共振氢谱为 5 组峰,峰面积比为 3 : 2 : 2 : 2 : 1, 则 L 的结构简式可能为



(7) 由  合成多环化合物

, CH_3CHO 、 发生信息①的反应生成 ,然后和  发生信息②的反应,最后和溴发生加成反应得到目标产物。

专题六 实验原理与方法

基础小专题 31 实验基本操作

【经典真题·明考向】

例 1 B 【解析】二氯甲烷和四氯化碳互溶,二者沸点不同且相差较大,可以用蒸馏的方法将二者分离,A 正确;苯酚和 NaHCO_3 溶液形成乳浊液,不能用过滤的方法将二者分离,B 错误;使用乙醚从中药青蒿中提取(固液萃取)并用柱色谱分离得到青蒿素,C 正确;泥沙不溶于水,食盐和苯甲酸的溶解度差异较大,加热溶解样品,趁热过滤除泥沙,冷却结晶析出苯甲酸,过滤、洗涤、干燥得苯甲酸,可以利用重结晶的方式将低温下溶解度较小的苯甲酸提纯出来,D 正确。

例 2 B 【解析】被水蒸气轻微烫伤,先用冷水冲洗一段时间,再涂上烫伤药膏,故 A 正确;稀释浓硫酸时,酸溅到皮肤上,立即用大量的水冲洗,再用 3%~5% 的 NaHCO_3 溶液冲洗,故 B 错误;苯酚有毒,对皮肤有腐蚀性,常温下苯酚在水中溶解度不大,但易溶于乙醇,苯酚不慎沾到手上,先用乙醇冲洗,再用水冲洗,故 C 正确;不慎将酒精灯打翻着火时,用湿抹布盖灭,湿抹布可以隔绝氧气,也可以降温,故 D 正确。

例 3 A 【解析】调控酸式滴定管的滴加速度,左手拇指、食指

和中指轻轻向内扣住玻璃活塞,手心空握,A 操作规范;用 pH 试纸测定溶液 pH 时,不能将 pH 试纸伸入溶液中,B 操作不规范;加热试管中的液体,试管中液体体积不能超过试管体积的三分之一,C 操作不规范;向试管中滴加液体,胶头滴管应该在试管上方竖直悬空,D 操作不规范。

【最新模拟·精准练】

1. D 【解析】稀碘水是黄色的,则加入碘水后溶液变为黄色,不能说明 I_2 的氧化性比 Fe^{3+} 强,故 A 错误;将镁与铝用导线连接后放入氢氧化钠溶液中,镁表面产生气泡,镁为正极,不能证明镁的金属性比铝强,故 B 错误;将灼热的木炭加入浓硝酸中,可能是硝酸受热发生分解反应生成 NO_2 ,所以有红棕色气体产生,不能证明木炭在加热时能与浓硝酸发生反应,故 C 错误;向试管中依次加入乙醇、浓硫酸、乙酸和碎瓷片,加热,用饱和碳酸钠溶液收集,有无色液体产生,说明乙酸、乙醇发生酯化反应生成乙酸乙酯,实验室可用此方法制备乙酸乙酯,故 D 正确。

2. C 【解析】钾、白磷等物质易燃烧,为防止发生火灾,实验中可将未用完的钾、白磷放回原试剂瓶,A 正确。电石与水的反应非常剧烈,为了减缓反应速率,可用饱和食盐水代替水,B

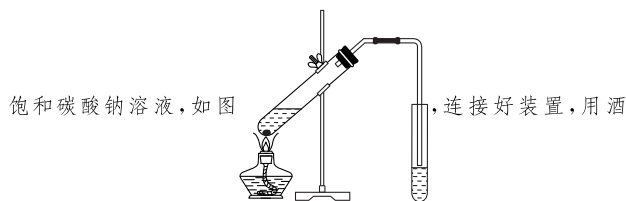
正确。加热使碘升华,但铁粉会与碘反应生成 FeI_2 ,C 错误。银氨溶液与乙醇互溶;与乙醛反应有银镜生成;与乙酸乙酯不反应,不互溶,乙酸乙酯在上层;与溴苯不反应,不互溶,溴苯在下层;现象各不相同,可以鉴别,D 正确。

3. D 【解析】 CO_2 和 SO_2 气体均能使澄清石灰水变浑浊,不能鉴别,A 错误;苯和己烷均能溶于四氯化碳且均不与 Br_2 和 CCl_4 反应,现象相同,不能鉴别,B 错误;乙醇能与金属钠反应产生氢气,乙醛不与钠反应,不能检验乙醇中是否含有乙醛,C 错误;苏打溶液显碱性,能使红色石蕊试纸变蓝,D 正确。

基础小专题 32 实验仪器和装置的合理选用

【经典真题·明考向】

- 例 1 A 【解析】 MgCl_2 溶液、 AlCl_3 溶液与氨水反应时现象相同,都只产生白色沉淀,不能比较 Mg 和 Al 的金属性强弱,A 项不能实现实验目的;在一支试管中依次加入一定量的乙醇、浓硫酸、乙酸,并且放入几片碎瓷片,另一支试管中加入适量



饱和碳酸钠溶液,如图

精灯小心加热,乙酸与乙醇在浓硫酸存在、加热条件下发生酯化反应生成乙酸乙酯和水,发生反应的化学方程式为

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

在饱和碳酸钠溶液液面上收集乙酸乙酯,B 项能实现实验目的;向盛有 CuSO_4 溶液的试管中滴加氨水,首先产生蓝色 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,继续滴加氨水,沉淀溶解得到深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液,发生反应的总化学方程式为 $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$,C 项能实现实验目的;将烧杯中的蒸馏水加热至沸腾,向沸水中逐滴加入 5~6 滴饱和 FeCl_3 溶液,继续煮沸至液体呈红褐色,停止加热,可制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,反应的化学方程式为 $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{HCl}$,D 项能实现实验目的。

- 例 2 A 【解析】用固体配制一定物质的量浓度的溶液时,固体溶质要放在烧杯中溶解并冷却至室温,不能直接放在容量瓶中溶解,A 不正确;油污的主要成分是油脂,油脂在碱性条件下可以发生水解反应生成可溶于水的甘油和高级脂肪酸盐,因此,铁钉放在 NaOH 溶液中加热后可以除去其表面的油污,B 正确;铁锈的主要成分是 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其可溶于盐酸,因此,将铁钉放在盐酸中可以除去铁钉表面的铁锈,C 正确;该装置为电解池,锌片与电源的正极相连作阳极, $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$,铁钉与电源负极相连作阴极,电解质溶液为 ZnCl_2 溶液,阴极反应为 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$,因此,该装置为电镀装置,可以实现铁钉上镀锌,D 正确。

- 例 3 C 【解析】铜与浓硫酸反应的化学方程式为 $\text{Cu} +$

$2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$,可用装置①制取,气态产物为 SO_2 ,可利用 SO_2 的漂白性进行检验,浸 NaOH 溶液的棉团用于尾气处理,故 A 正确;图②标识表示易燃类物质,故 B 正确; NH_3 的密度比空气小,应用向下排空气法进行收集,故 C 错误;萃取是利用物质在不同溶剂中溶解性的差异进行分离混合物,碘为非极性分子,相较于水,碘在有机溶剂(如苯、四氯化碳)中溶解度大,装置④可用于从碘水中萃取碘,故 D 正确。

【最新模拟·精准练】

1. D 【解析】 H_2S 不能用浓硫酸干燥,二者发生氧化还原反应 A 错误;缺少加热条件,B 错误;铁片会钝化,C 错误。
2. D 【解析】常温下二氧化锰与浓盐酸不反应,图中缺少酒精灯,则题给装置无法达到制取氯气的实验目的,A 错误;氯化铵受热分解生成氨气和氯化氢,氨气和氯化氢遇冷又重新生成氯化铵,则直接加热氯化铵无法制得氨气,题给装置无法达到制备氨气的实验目的,B 错误;向硝酸银溶液中滴加氨水,至生成的沉淀恰好溶解,可得到银氨溶液,图中试剂滴加顺序不合理,则题给装置无法达到制备银氨溶液的实验目的,C 错误;催化剂作用下,石蜡油受热分解生成的不饱和烃可以使试管中盛放的溴水或酸性高锰酸钾溶液褪色,则题给装置能达到验证石蜡油热分解的实验目的,D 正确。
3. D 【解析】用装置甲制备 NaHCO_3 应该先通 NH_3 ,后通 CO_2 ,且通入 NH_3 时应防倒吸,导管不能插入液面以下,A 不符合题意; NaOH 溶液应该装在碱式滴定管中,B 不符合题意; SO_2 易溶于水,所以 SO_2 不能用排水法收集,C 不符合题意; Na_2CO_3 不分解, NaHCO_3 易分解,所以大试管装 Na_2CO_3 ,小试管装 NaHCO_3 ,D 符合题意。

能力小专题 33 实验方案设计与评价

【经典真题·明考向】

- 例 1 A 【解析】若溶液中含有 Fe^{2+} ,可以与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 发生反应生成蓝色沉淀,A 项合理;随着滴定的不断进行,溶液中的 S^{2-} 不断被消耗,但是溶液中的 HS^- 还可以继续发生电离生成 S^{2-} ,B 项不合理;金属 Na 既可以和水发生反应,又可以和乙醇发生反应,故不能用金属 Na 除去乙醇中少量的水,C 项不合理; KClO 溶液具有漂白性,不能用 pH 试纸测定其 pH 的大小,可以用 pH 计进行测量,D 项不合理。

- 例 2 D 【解析】从含有 I_2 的 NaCl 固体中提取 I_2 ,用 CCl_4 溶解、萃取、分液后, I_2 仍然溶在四氯化碳中,没有转化为 I_2 固体,A 错误;乙酸乙酯在氢氧化钠溶液中可以发生水解反应,故提纯乙酸乙酯不能用氢氧化钠溶液洗涤,B 错误;用 NaOH 标准溶液滴定未知浓度的 CH_3COOH 溶液,反应到达终点时生成 CH_3COONa ,溶液呈碱性,而甲基橙的 pH 变色范围为 3.1~4.4,故不能用甲基橙作指示剂进行滴定,否则误差较大,应用酚酞作指示剂,C 错误;从明矾过饱和溶液中快速析出晶体,可以用玻璃棒摩擦烧杯内壁,加快产生晶核,D 正确。

例3 C 【解析】铁与水蒸气反应生成的气体是 H_2 , 该反应中 H 由 +1 价变成 0 价, H_2O 被还原, 体现其氧化性, A 错误; 如果待测液中含有 Ag^+ , Ag^+ 与 Cl^- 反应也能产生白色沉淀, 如果待测液中含有 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 等, 也会与 Ba^{2+} 产生白色沉淀, 所以通过该实验不能得出待测液中含有 SO_4^{2-} 的结论, B 错误; $Mg(OH)_2$ 溶液能与盐酸反应, 不能与 $NaOH$ 溶液反应, $Al(OH)_3$ 与 $NaOH$ 溶液和盐酸都能反应, 说明 $Mg(OH)_2$ 的碱性比 $Al(OH)_3$ 的强, C 正确; $K_2Cr_2O_7$ 溶液中存在平衡 $Cr_2O_7^{2-}$ (橙色) + $H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-}$ (黄色) + $2H^+$, 加入 $NaOH$ 溶液后, OH^- 与 H^+ 反应, 生成物浓度减小, 使平衡正向移动, 导致溶液由橙色变为黄色, 题给结论错误, D 错误。

【最新模拟·精准练】

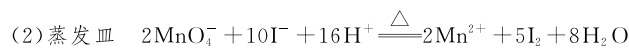
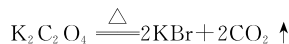
- 1. D 【解析】**麦芽糖也是还原糖, 可以发生银镜反应, 不能用该实验判断麦芽糖是否发生水解, A 错误; 向盛有 1 mL 含 I_2 的 CCl_4 溶液的试管中加入 1 mL 的 KI 浓溶液, 振荡, CCl_4 层溶液紫色变浅, 说明 I_2 浓度减小, $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ 平衡正向移动, B 错误; 压缩盛有 NO_2 气体的容器体积, 则二氧化氮浓度增大, 气体颜色先瞬间加深再逐渐变浅, 但仍比初始颜色深, C 错误; $Ba(OH)_2$ 和 H_2SO_4 恰好完全反应时, 产物为 $BaSO_4$ 沉淀和水, 恰好完全反应时几乎不导电, 电导率最低, 沉淀最多, 继续滴加硫酸, 则溶液中有氢离子、硫酸根离子, 溶液导电能力上升, D 正确。
- 2. D 【解析】**将甲醇和过量酸性高锰酸钾溶液混合, 高锰酸钾溶液的紫红色变浅, 说明甲醇被氧化, 氧化产物不是甲酸, 因为甲酸具有还原性, 能继续和酸性高锰酸钾溶液反应生成 CO_2 , 故 A 项错误; 乙醇易挥发, 因此溴乙烷与 $NaOH$ 的乙醇溶液加热反应产生的气体中含有杂质乙醇, 且乙醇可与酸性高锰酸钾溶液反应使其褪色, 因此酸性高锰酸钾溶液的紫红色褪去不能证明生成了乙烯气体, 故 B 项错误; 该实验中高锰酸钾过量, 因此不会出现溶液完全褪色的现象, 故 C 项错误; 二氧化硫可使酸性高锰酸钾溶液褪色, 将空气注入盛有稀酸性高锰酸钾溶液的试管中, 高锰酸钾溶液不变色, 可知空气中不含 SO_2 , 故 D 项正确。
- 3. B 【解析】**溶液变黄说明 Fe^{2+} 被 H_2O_2 氧化为 Fe^{3+} , 则氧化性: $H_2O_2 > Fe^{3+}$, A 正确; 溶液不变红并不能说明 Fe_2O_3 已全部被 CO 还原, 因为还原生成的 Fe 能与 Fe^{3+} 反应生成 Fe^{2+} , B 错误; 向 $NaCl$ 溶液中滴入几滴 $AgNO_3$ 溶液, 再加入氨水, 先产生白色沉淀 $AgCl$, 后 $AgCl$ 溶于氨水生成 $[Ag(NH_3)_2]^+$, 故 $AgCl$ 不溶于水, 但可溶于氨水, C 正确; 用 pH 试纸分别测定浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 溶液、 $NaNO_2$ 溶液的 pH, 二者分别约为 9 和 8, 说明 CH_3COO^- 水解能力大于 NO_2^- , 则 CH_3COOH 的酸性弱于 HNO_2 , 则 $K_a(CH_3COOH) < K_a(HNO_2)$, D 正确。

思维进阶突破(四) 化学综合实验

难点 1 实验装置的作用、选择与连接

【真题示例】

例1 (1) 直形冷凝管 除去市售的溴中少量的 Cl_2 $Br_2 +$



(3) 液封 降低温度

(4) 玻璃棒引流, 玻璃棒下端靠在三层滤纸处

【解析】市售的溴(纯度 99%) 中含有少量的 Cl_2 和 I_2 , 利用氧化还原反应原理制备高纯度的溴, 利用题图装置, 市售的溴滴入浓 $CaBr_2$ 溶液中, Cl_2 可与 $CaBr_2$ 发生氧化还原反应而除去, I_2 与 Br_2 一起蒸馏、冷凝进入热的草酸钾溶液中, 并被草酸钾还原为 I^- 、 Br^- , 将 D 中溶液转移至蒸发皿, 边加热边向溶液中滴加酸化的高锰酸钾溶液, 氧化 I^- , 滴加至出现红棕色气体, 继续加热蒸干得含 KBr 的固体, 将含 KBr 的固体和 $K_2Cr_2O_7$ 固体混合均匀加入 B 中, D 中加入冷的蒸馏水, 由 A 向 B 中滴加适量浓 H_2SO_4 , 水浴加热蒸馏, Br^- 被 $Cr_2O_7^{2-}$ 氧化为 Br_2 , 溴蒸气经冷凝后进入 D, 将得到的 D 中液体分液、干燥、蒸馏, 可得高纯度的溴。

(1) 仪器 C 为直形冷凝管, 用于冷凝蒸气; 市售的溴中含有少量的 Cl_2 和 I_2 , Cl_2 可与 $CaBr_2$ 发生氧化还原反应而除去; 水浴加热 B 时, Br_2 、 I_2 蒸发、冷凝后进入装置 D 中, 分别与 $K_2C_2O_4$ 发生氧化还原反应, $Br_2 + K_2C_2O_4 \xrightarrow{\Delta} 2KBr + 2CO_2 \uparrow$ 、 $I_2 + K_2C_2O_4 \xrightarrow{\Delta} 2KI + 2CO_2 \uparrow$, 由于 Br_2 为进入 D 的主要物质, 故主要反应的化学方程式为 $Br_2 + K_2C_2O_4 \xrightarrow{\Delta} 2KBr + 2CO_2 \uparrow$ 。

(2) 因最后将溶液蒸干得固体 R, 则将 D 中溶液转移至蒸发皿中, 边加热边向其中滴加酸化的 $KMnO_4$ 溶液至出现红棕色气体(刚开始产生 Br_2), 即说明 $KMnO_4$ 已将 KI 全部氧化, 发生反应的离子方程式为 $2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \xrightarrow{\Delta} 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$; KBr 几乎未被氧化, 继续加热将溶液蒸干所得固体 R 的主要成分为 KBr 。

(3) 密度 $Br_2 > H_2O$, D 中冷的蒸馏水起到液封的作用, 同时冷的蒸馏水温度较低, 可减少溴的挥发。

(4) 趁热过滤的具体操作: 漏斗下端管口紧靠烧杯内壁, 转移溶液时用玻璃棒引流, 玻璃棒下端靠在三层滤纸处, 滤液沿烧杯壁流下。

例2 (1) 圆底烧瓶 (2) E C D (3) BC

(4) 液封 (5) ABC

【解析】A 作为 H_2S 的发生装置, 由于不能骤冷, 所以 D、F 都是冷却 H_2S 的装置, E 装置除去 H_2S 气体中的酸性气体杂质, C 装置干燥 H_2S , F 冷却并收集 H_2S , G 作为平衡气压和尾气处理装置, 据此回答。

(1) 仪器 X 的名称是圆底烧瓶。

(2) 制备气体的装置包括发生装置、除杂装置、收集装置和尾气处理装置, 由于不能骤冷, 要逐步冷却, 所以 B 连 E, E 连

C,C 连 D,D 连 F。

(3) H_2S 是酸性气体,不可以用碱性干燥剂,所以不可以用氢氧化钾和碱石灰,故选 B、C。

(4) 装置 G 中汞的两个作用:①平衡气压;②液封,防止空气中的水冷凝成冰堵塞冷凝管。

(5) H_2S 有毒,该实验操作须在通风橱中进行,故 A 正确;气体不能骤冷,装置 D 的主要作用是预冷却 H_2S ,故 B 正确;加入的 MgCl_2 固体,可使 MgCl_2 溶液保持饱和,有利于平稳持续产生 H_2S ,故 C 正确;该实验产生的尾气不可用硝酸吸收,硝酸的氧化性虽然可以把 H_2S 氧化为 S 单质,但是硝酸产生的氮氧化物会污染空气,故 D 错误。

【对点演练】

1. (1)球形干燥管

(2) 硫脲为极性分子,水也为极性分子,依据“相似相溶”规律,硫脲易溶于水,且硫脲分子可与水分子间形成氢键

(3) 增大气体与液体的接触面积,提高反应速率

(4) 分层现象消失 (5) c

【解析】合成硫脲的化学反应原理为 $\text{CS}_2 + 3\text{NH}_3 \xrightarrow[80\text{ }^\circ\text{C}]{\text{催化剂}} (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S} + \text{NH}_4\text{HS}$ 。装置 A 中, NH_4Cl 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在加热条件下反应制取 NH_3 ;将 NH_3 通入 B 装置中,与 CS_2 发生反应,生成能溶于水的 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$ 和 NH_4HS ,未反应的 NH_3 用稀硫酸吸收,反应完成后用萃取剂萃取出 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$,再加以分离。

(2) 硫脲的结构简式为 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$,从结构角度分析,硫脲可溶于水的原因:硫脲为极性分子,水也为极性分子,依据“相似相溶”规律,硫脲易溶于水,且硫脲分子可与水分子间形成氢键。

(3) 多孔球泡能使气体与二硫化碳的接触面积增大,提高反应速率。

(4) 反应前,B 中液体分层,通入 NH_3 后, NH_3 与 CS_2 反应生成的产物 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$ 和 NH_4HS 都溶于水,则 B 中反应完全的标志是分层现象消失。

(5) 苯、四氯化碳易挥发且有毒,乙醇与水互溶,而乙酸乙酯毒性小,且硫脲易溶于乙酸乙酯,则分离提纯的方法为萃取,应选用的绿色萃取剂为乙酸乙酯,故选 c。

2. (1)空气(或氧气) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CuO} \xrightarrow{\Delta} \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$

(2) ①DCBAEAB ②第一个装置 A 中固体颜色不变蓝,第二个装置 A 中固体颜色变蓝,装置 C、D 中均无明显现象,装置 E 中固体变为红色

【解析】(1)在铜的催化作用下,甲醇被氧气氧化为甲醛,故按图甲装置进行实验,则通入 A 试管的 X 是氧气或空气。若按图乙装置进行实验,则 B 管中甲醇和氧化铜反应生成甲醛、铜和水,发生反应的化学方程式为 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CuO} \xrightarrow{\Delta} \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ 。

(2) ①首先使用澄清石灰水检验二氧化碳气体,然后使用银氨

溶液检验一氧化碳气体,为了检验氢气生成的水,则气体进入 E 装置前需要使用 B 装置进行干燥,通过 A 装置检验水是否被吸收干净,剩余气体进入 E 使得氢气被氧化铜氧化为水,通过无水硫酸铜检验氢气的氧化产物,最后连接干燥装置 B 防止空气中水干扰实验,故实验装置的连接顺序是气体产物 $\text{Y} \rightarrow \text{DCBAEAB}$ 。

②结合分析①,实验证明气体产物 Y 为 H_2 ,没有 CO_2 和 CO ,则实验观察到装置 A、C、D、E 中的现象分别为第一个装置 A 中固体颜色不变蓝,第二个装置 A 中固体颜色变蓝,装置 C、D 中均无明显现象,装置 E 中固体变为红色。

难点 2 实验现象描述、实验条件控制及原因表述

【真题示例】

例 1 (1)催化剂 副产物少、无有毒气体二氧化硫产生

(2) 吸收生成的水,使平衡正向移动,提高乙酸乙酯的产率

(3) AD

(4) 分液漏斗 (5) 73.5%

【解析】乙酸与过量乙醇在一定温度、硫酸氢钠作催化剂的条件下反应制取乙酸乙酯,甲基紫和变色硅胶均可指示反应进程,且变色硅胶通过吸水使酯化反应的平衡正向移动,提高原料利用率,用饱和碳酸钠溶液除去其中的乙酸至无二氧化碳逸出,分离出有机相、洗涤、加无水硫酸镁后过滤,蒸馏滤液,收集 73~78 $^\circ\text{C}$ 馏分,得纯度为 98.0% 的乙酸乙酯 6.60 g。

(1) 该实验可实现乙酸乙酯的绿色制备及反应过程可视化,用浓 H_2SO_4 时,浓硫酸的作用是催化剂和吸水剂,所以 NaHSO_4 在反应中起催化剂作用;浓硫酸还具有强氧化性和脱水性,用浓 H_2SO_4 在加热条件下反应时,可能发生副反应,且浓硫酸的还原产物二氧化硫为有毒气体,所以用 NaHSO_4 代替浓 H_2SO_4 的优点是副产物少,可绿色制备乙酸乙酯,无有毒气体二氧化硫产生。

(2) 变色硅胶除指示反应进程外,还可通过吸收加热时生成的水,使酯化反应的平衡正向移动,提高乙酸乙酯的产率。

(3) 若向反应液中直接加入变色硅胶,则反应后需要过滤出硅胶,而使用小孔冷凝柱承载则无需分离,故 A 正确;反应的平衡常数只与温度有关,使用小孔冷凝柱承载不能增大该反应平衡常数,故 B 错误;小孔冷凝柱承载变色硅胶,并没有将其投入溶液中,不能起到沸石作用,不能防止暴沸,故 C 错误;由题中“反应液由蓝色变为紫色,变色硅胶由蓝色变为粉红色,停止加热”可知,若向反应液中直接加入变色硅胶,会干扰颜色的观察,所以使用小孔冷凝柱承载不影响甲基紫指示反应进程,故 D 正确。

(4) 容量瓶用于配制一定物质的量浓度的溶液,分离有机相和洗涤有机相不需要容量瓶;漏斗用于固液分离,分离有机相和洗涤有机相不需要漏斗;分离液态有机相和洗涤液态有机相也不需要洗气瓶;分离有机相和洗涤有机相时均需使用的是分液漏斗。

(5) 由反应 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{NaHSO}_4}$

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ 可知, 100 mmol 乙酸与 150 mmol 乙醇反应时, 理论上可获得乙酸乙酯的质量为 $0.1 \text{ mol} \times 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.8 \text{ g}$, 则该实验乙酸乙酯的产率为 $\frac{6.60 \text{ g} \times 98.0\%}{8.8 \text{ g}} \times 100\% = 73.5\%$ 。

例 2 (1) $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2 \uparrow$

(2) 取最后一次洗涤液于试管中, 若用 pH 试纸测得 $\text{pH} = 7$, 则证明洗涤干净, 若测得 $\text{pH} > 7$, 则没有洗涤干净

(3) C (4) B

(5) 恒压滴液漏斗

(6) 排尽装置中的空气, 防止雷尼 Ni 自燃

(7) 管道中气流不稳, 不利于监测反应过程

(8) 集气管中液面不再改变

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

【对点演练】

1. (1) 4.2 (2) BD

(3) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

(4) K_w 改变

(5) 将 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液从 25°C 升温至 45°C $B_2 > B_1 \approx A_1$ (或 $B_1 \approx A_1$ 、 $B_2 > B_1$ 或 $B_1 \approx A_1$ 、 $B_2 > A_1$) 1.0×10^{-4}

(6) 治疗胃酸过多、用于制作膨松剂等

【解析】 (1) 配制 500 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液, 需要称量 NaHCO_3 固体的质量为 $0.5 \text{ L} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.2 \text{ g}$ 。

(2) 配制一定物质的量浓度溶液的一般步骤: 计算、称量、溶解、移液、洗涤、定容、摇匀、装瓶等, 用到的仪器: 烧杯、玻璃棒、量筒、胶头滴管、500 mL 容量瓶, 缺少的玻璃仪器为 500 mL 容量瓶和烧杯, 答案为 BD。

(3) 碳酸氢根离子水解导致碳酸氢钠溶液显碱性, 离子方程式为 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 。

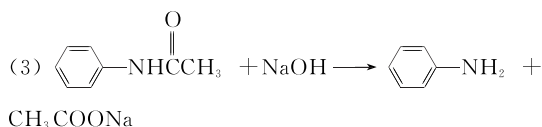
(4) 当 $25^\circ\text{C} \leq T \leq 45^\circ\text{C}$ 时, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液的 pH 随温度升高而减小; 而升高温度, K_w 增大, 使 $c(\text{H}^+)$ 增大, pH 减小; 温度升高, 水解平衡向右移动, 使 $c(\text{OH}^-)$ 增大, pH 增大, 而溶液的 pH 随温度升高而减小, 说明 K_w 的改变发挥了主要作用。

(5) 实验 2 和实验 3 要验证提出的猜想, 需要将 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液升高到 45°C 及以上, 再降低到室温, 比较 pH 的变化, 如果 pH 升高说明发生了 $2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$, 根据实验 3 的操作, 实验 2 的操作为采用水浴加热, 将 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液从 25°C 升温至 45°C , 然后冷却至 25°C , 记录 pH, 如果在 $45^\circ\text{C} < T \leq 65^\circ\text{C}$ 时, 升高温度反应 $2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ 的程度明显增大, 则实验 3 的 pH 会比实验 2 大, 而实验 2 的 pH 与 A_1 接近, 即 $B_2 > B_1 \approx A_1$ 。根据碳酸氢根离子的自偶电离方程式: $2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$, 自偶电离平衡常数 $K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c^2(\text{HCO}_3^-)}$; $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}$, $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c^2(\text{HCO}_3^-)} = K$, 即自偶电离平衡常数 $K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{4.5 \times 10^{-7}} = 1.0 \times 10^{-4}$ 。

(6) NaHCO_3 在生产或生活中可用于治疗胃酸过多、制作膨松剂等。

2. (1) 平衡装置中压强

(2) 防止反应过程中苯胺被氧化



(4) CH_3COOH 使蒸出的乙酸回流, 提高原料利用率

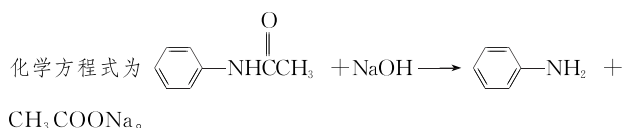
(5) 蒸馏水

【解析】 制取乙酰苯胺时, 所需原料为乙酸和苯胺, 由于反应需要加热且苯胺易被空气中的氧气氧化, 所以需加入抗氧化剂(锌粉), 同时为防止混合液加热时暴沸, 需加入沸石。由于反应可逆, 反应物最好有一种过量, 且将反应的产物及时移走, 从而提高原料的利用率及乙酰苯胺的产率。

(1) 实验中 c 出口的作用是平衡装置中压强, 使得装置能顺利收集到馏分。

(2) 苯胺为还原性液体, 易被氧化, 锌具有还原性, 加入锌粉可以防止反应过程中苯胺被氧化。

(3) 乙酰苯胺与 NaOH 发生水解反应生成苯胺和乙酸钠, 反应的



(4) 先将温度维持在 $100 \sim 105^\circ\text{C}$, 使水蒸气蒸出, 使蒸出的乙

酸回流,反应大约 1 h,然后将温度升高至 110 ℃,主要目的是蒸出更多的乙酸。分馏柱可以使部分蒸发出的物质回流到反应瓶中,该实验使用分馏柱的目的是使蒸出的乙酸回流,提高原料利用率。

(5)乙酰苯胺微溶于冷水,可溶于热水,易溶于乙醇,所以粗产品重结晶时,最合适的溶剂是蒸馏水。

难点 3 实验数据的分析与处理

【真题示例】

例 1 (1)a e d f (2)防止指示剂中的 Fe^{3+} 水解成

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。(3)99.2%

【解析】(1)润洗时,滴定管尖嘴部分也需要润洗,从滴定管尖嘴放出液体;先移取 25.00 mL 待测溶液加入锥形瓶,后加 25.00 mL $4.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 标准溶液,两者充分反应后,将 I^- 沉淀完全, Ag^+ 过量,观察 f 和 g,因体系中存在 AgI ,则不能观察到沉淀变白,若使用 K_2CrO_4 溶液作为指示剂,会出现先生成 Ag_2CrO_4 沉淀,用 NH_4SCN 标准溶液滴定时, Ag_2CrO_4 再转化为 AgSCN ,可能出现误差,因此滴加指示剂硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 溶液,其中的 Fe^{3+} 可以与过量的半滴 NH_4SCN 溶液中的 SCN^- 反应生成红色的配合物,故滴定至溶液呈浅红色,达到滴定终点,读数。

(2) Fe^{3+} 和 Al^{3+} 均易发生水解, $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 溶液中含有 Fe^{3+} ,为防止影响滴定终点的判断,必须抑制其发生水解,因此加入稀酸 B 的作用是抑制 Fe^{3+} 发生水解反应,保证滴定终点的准确判断。

(3)由滴定步骤可知, 25.00 mL $4.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 标准溶液分别与 AlI_3 溶液中的 I^- 、 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{SCN}$ 标准溶液中的 SCN^- 发生反应生成 AgI 和 AgSCN ;由 Ag^+ 守恒可知, $n(\text{AgI}) + n(\text{AgSCN}) = n(\text{AgNO}_3)$,三次滴定消耗 NH_4SCN 标准溶液的平均体积为 25.60 mL,则 $n(\text{AgI}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgSCN}) = 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 4.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 25.60 \times 10^{-3} \text{ L} \times 1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.440 \times 10^{-4} \text{ mol}$,由 I 元素守恒可知 $n(\text{AlI}_3) = \frac{1}{3} n(\text{AgI}) = 7.440 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{1}{3} = 2.480 \times 10^{-4} \text{ mol}$,因此,产品纯度为 $\frac{2.480 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 408 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.020 \text{ g} \times \frac{25.00 \text{ mL}}{250 \text{ mL}}} \times 100\% = 99.2\%$ 。

例 2 (1)AD (2)浓硫酸 防止倒吸

(3)当加入最后半滴 KIO_3 碱性标准溶液后,溶液由无色突变为蓝色且 30 s 内不变色 $\frac{19.200V}{a}\%$

(4)催化剂 通入 F 的气体温度过高,导致部分 I_2 升华,从而消耗更多的 KIO_3 碱性标准溶液 不变

【解析】由题中信息可知,利用“燃烧-碘酸钾滴定法”测定钢铁中的硫含量,氧气经干燥、净化后通入管式炉中,将钢铁中的硫氧化为 SO_2 ,然后将生成的 SO_2 导入碘液中吸收,通过

消耗 KIO_3 碱性标准溶液的体积来测定钢铁中硫的含量。

(1)取 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KIO}_3$ 的碱性溶液和一定量的 KI 固体,配制 1000 mL KIO_3 碱性标准溶液(稀释了 50 倍后 KIO_3 的浓度为 $0.002000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),需要用碱式滴定管或移液管量取 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KIO}_3$ 的碱性溶液,需要用一定精确度的天平称量一定质量的 KI 固体,需要在烧杯中溶解 KI 固体,溶解时要用玻璃棒搅拌,需要用 1000 mL 容量瓶配制标准溶液,需要用胶头滴管定容,因此,所给仪器必须用到的是 AD。

(2)装置 B 和 C 的作用是充分干燥 O_2 ,浓硫酸具有吸水性,可干燥中性气体 O_2 ,因此 B 中的液体试剂为浓硫酸。装置 F 中通气管末端多孔玻璃泡内置一密度小于水的磨砂浮子,其目的是防止倒吸,因为磨砂浮子的密度小于水,若多孔玻璃泡内水面上升,磨砂浮子也随之上升,磨砂浮子可以作为一个磨砂玻璃塞将导气管的出气口堵塞,从而防止倒吸。

(3)当 SO_2 消耗完后,过量的半滴 KIO_3 碱性标准溶液与 I^- 再次反应生成 I_2 ,溶液变蓝,因此,该滴定实验达终点的现象是当加入最后半滴 KIO_3 碱性标准溶液后,溶液由无色突变为蓝色且 30 s 内不变色;由 S 元素守恒及 $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$, $\text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 6\text{HCl} = 3\text{I}_2 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ 可得关系式 $3\text{S} \sim 3\text{SO}_2 \sim 3\text{I}_2 \sim \text{KIO}_3$,若滴定消耗 KIO_3 碱性标准溶液 V mL,则 $n(\text{KIO}_3) = V \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.002000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.000 \times 10^{-6} V \text{ mol}$, $n(\text{S}) = 3n(\text{KIO}_3) = 3 \times 2.000 \times 10^{-6} V \text{ mol} = 6.000 \times 10^{-6} V \text{ mol}$,样品中硫的质量分数是 $\frac{6.000 \times 10^{-6} V \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{a \times 10^{-3} \text{ g}} \times 100\% = \frac{19.200V}{a}\%$ 。

(4)若装置 D 中瓷舟未加盖,燃烧时产生的粉尘能催化 SO_2 的氧化反应从而促进 SO_3 的生成,因此,粉尘在该过程中的作用是催化剂;若装置 E 冷却气体不充分,则通入 F 的气体温度过高,可能导致部分 I_2 升华,消耗更多 KIO_3 碱性标准溶液,从而可能导致测定结果偏大;若滴定过程中,有少量 IO_3^- 不经 I_2 直接将 SO_2 氧化成 H_2SO_4 ,从电子转移守恒的角度分析, IO_3^- 得到 $6e^-$ 被还原为 I^- ,仍能得到关系式 $3\text{S} \sim 3\text{SO}_2 \sim \text{KIO}_3$,测定结果不变。

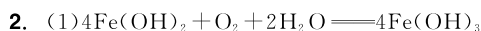
【对点演练】

1. (1)加入最后半滴 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液时,溶液变为红色,且 30 s 内不褪色 (2) $4\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 偏大

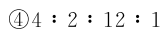
【解析】(1)滴定终点时 Fe^{3+} 结合 SCN^- 使溶液显浅红色,因此其现象是加入最后半滴 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液时,溶液变为红色,且 30 s 内不褪色。

(2)样品中 TiO_2 的质量为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 10 \times 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.2 \text{ g}$,其物质的量为 0.04 mol,则 H_2O 的质量为 $3.74 \text{ g} - 3.2 \text{ g} = 0.54 \text{ g}$, H_2O 的物质的量为 0.03 mol,则样品的组成为 $4\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,若加入 KSCN 溶液的浓度太大,则会提前显示滴定终点,滴定时消耗的标准溶液的体积偏小,测得 TiO_2 含量偏小, H_2O 含量偏大,则将导致化学式中

$\frac{y}{x}$ 的值偏大。



(2) ①层状结构不被破坏,故根据电荷守恒可知,当部分 $\text{Fe}(\text{II})$ 被氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 时,层间会引入阴离子平衡电荷。取少量洗净后的灰绿色沉淀,加入足量的盐酸溶解,再加 BaCl_2 溶液,生成白色沉淀,说明灰绿色沉淀的层间嵌入了 SO_4^{2-} (或取少量样品液于试管中,滴加氯化钡溶液生成白色沉淀)



【解析】(1)向 2 mL 0.1 mol · L⁻¹ 新制 FeSO_4 溶液中滴加少量 0.1 mol · L⁻¹ NaOH 溶液,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 白色沉淀,迅速被 O_2 氧化变为灰绿色,最终变成红褐色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,反应为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和氧气、水共同作用生成氢氧化铁,化学方程式为 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

(2) ①共沉淀物为灰绿色的原因是铁元素部分被氧化后, $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 形成的共沉淀为灰绿色; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 层状结构中 OH^- 位于八面体的顶角, Fe^{2+} 占据八面体的中心,两层间有空隙,当部分 $\text{Fe}(\text{II})$ 被氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 时,层状结构不被破坏,故根据电荷守恒可知,当部分 $\text{Fe}(\text{II})$ 被氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 时,层间会引入阴离子平衡电荷。硫酸根离子能和钡离子生成不溶于酸的硫酸钡沉淀,则证明 SO_4^{2-} 的实验操作和现象是取少量洗净的灰绿色沉淀,加入足量的盐酸溶解,再加 BaCl_2 溶液,生成白色沉淀,说明灰绿色沉淀的层间嵌入了 SO_4^{2-} 。

③滴定过程中 Fe^{2+} 被酸性高锰酸钾溶液氧化为 Fe^{3+} ,高锰酸根离子被还原为锰离子同时生成水,离子方程式为 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

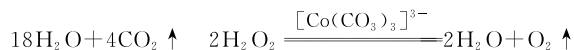
④取样品液 25.00 mL,加适量水及 KI 固体静置后,发生反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$,立即以 0.025 0 mol · L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至浅黄色,再加入淀粉溶液滴定至蓝色恰好消失,发生反应 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$,则存在关系式: $2\text{Fe}^{3+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,则 25.00 mL 溶液中 $n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.012\ 80\ \text{L} \times 0.025\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.2 \times 10^{-4}\ \text{mol}$; 25.00 mL 溶液中 $n(\text{Fe}^{2+}) = 5n(\text{MnO}_4^-) = 0.025\ 6\ \text{L} \times 0.005\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 5 = 6.4 \times 10^{-4}\ \text{mol}$; 25.00 mL 溶液中 $n(\text{SO}_4^{2-}) = 6.4 \times 10^{-4}\ \text{mol} \times \frac{1}{4} = 1.6 \times 10^{-4}\ \text{mol}$,则 $\text{Fe}(\text{II})_x\text{Fe}(\text{III})_y(\text{OH})_z(\text{SO}_4)_m$ 中 $x : y : m = 4 : 2 : 1$,由化合物里各元素化合价代数和为 0 得 $2 \times 4 + 3 \times 2 = z + 2 \times 1$,解得 $z = 12$,则此样品中 $x : y : z : m = 4 : 2 : 12 : 1$ 。

思维模型构建——化学综合实验

【思维模型构建】

(1) bc

(2) 不能 维持 pH,有利于 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 转化为 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$
 $2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 10\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{CO}_3)_2]^{2-} +$



(3) Co^{2+} 、 Co^{3+} 与 CO_3^{2-} 配位时,两种 Co 的水合离子浓度均减小, Co^{3+} 形成的络离子更稳定, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 浓度减小更大,平衡正向移动



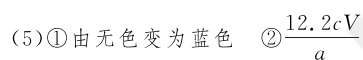
【核心素养提升】

1. (1) 球形干燥管 水或稀硫酸



(3) Sb_2O_3 为两性氧化物,碱性过强会造成 Sb_2O_3 的溶解损失

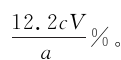
(4) SbCl_3 部分水解生成 SbOCl , SbOCl 难溶于乙醇, SbOCl 的水解反应只发生在表面,得到 Sb_2O_3 混晶



【解析】本实验是利用 NH_3 和 SbCl_3 的乙二醇溶液来制备 $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ 发生水解反应生成 Sb_2O_3 , 实验装置 A 为发生装置,先后发生反应: $2\text{SbCl}_3 + 3\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 装置 B 用于吸收多余的 NH_3 , X 为水或稀硫酸。

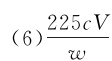
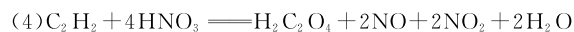
(3) 需要控制碱性不能太强的原因是 Sb_2O_3 为两性氧化物,碱性过强会造成 Sb_2O_3 的溶解损失。

(5) ①滴定终点时有碘过量,淀粉遇碘变蓝,所以滴定终点颜色变化为由无色变为蓝色。②根据 $\text{Sb}^{3+} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Sb}^{5+} + 2\text{I}^-$ 可以确定 Sb 元素物质的量为 $cV \times 10^{-3}\ \text{mol}$,从而求出 Sb 元素质量分数为 $\frac{cV \times 10^{-3}\ \text{mol} \times 122\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{a\ \text{g}} \times 100\% =$



2. (1) 三颈烧瓶

(2) 防止反应过快,得到平稳的乙炔气流



【解析】装置甲中饱和食盐水和电石(杂质 CaS 、 Ca_3P_2) 反应生成乙炔,乙炔中混有 H_2S 和 PH_3 ,通过乙中 CuSO_4 溶液除去 H_2S 和 PH_3 ,乙炔进入丙中和浓硝酸反应生成草酸。

(1) 仪器 a 的名称是三颈烧瓶。

(2) 仪器 A 中使用饱和食盐水代替蒸馏水的目的是减缓反应速率(减缓气体产生的速率),防止反应过快,得到平稳的乙炔气流。

(3) 装置 B 中吸收 PH_3 过程生成了 Cu_3P 沉淀和两种最高价含氧酸,根据质量守恒可知,生成磷酸、硫酸,反应中部分磷元素化合价由 -3 价变为 +5 价、铜元素化合价由 +2 价变为 +1

价,由得失电子守恒可知,反应的离子方程式为 $11\text{PH}_3 + 24\text{Cu}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 48\text{H}^+ + 8\text{Cu}_3\text{P}\downarrow$ 。

(4)乙炔和浓硝酸反应生成草酸,装置C中产生NO、NO₂的物质的量之比为1:1,假设生成NO、NO₂均为1 mol,则氮元素得到电子 $1\text{ mol} \times 3 + 1\text{ mol} \times 1 = 4\text{ mol}$,碳元素化合价由-1价变为+3价,1 mol乙炔反应转移 $4\text{ mol} \times 2 = 8\text{ mol}$ 电子,根据得失电子守恒可知,需要0.5 mol乙炔,则乙炔、NO、NO₂的化学计量数之比为1:2:2,结合质量守恒可知,反应的化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_2 + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 +$

$2\text{H}_2\text{O}$ 。

(5)草酸加入 $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ 和浓硫酸中,加热后发生酯化反应产生有香味的油状物质乙二酸二甲酯,根据酯化反应原理可知,有香味的物质是 $\text{CH}_3^{18}\text{OOC}^{18}\text{CO}^{18}\text{OCH}_3$ 。

(6)滴定反应为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 10\text{CO}_2\uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$,则粗产品中草酸的质量分数为

$$\frac{cV \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{250 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}}}{w \text{ g}} \times 100\% = \frac{225cV}{w} \%$$