KEYS 参考答案

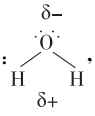
# 听课手册

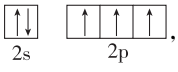
详解详析 扫码获取

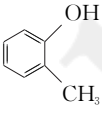
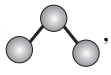
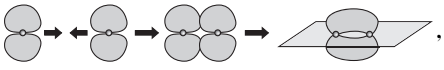
## 专题一　化学语言与概念

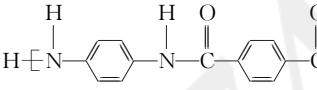
### 基础小专题 1　规范使用化学用语

**【经典真题·明考向】**

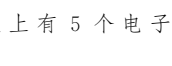
**例 1**　C　**【解析】** NaOH 由 $Na^+$ 和 $OH^-$ 构成，电子式为 $Na^+[:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}:H]^-$，故 A 正确；异丙基的结构简式为 $-CH(CH_3)-CH_3$，故 B 正确；$Na^+$ 的半径比 $Cl^-$ 小，水分子中正电中心与负电中心不重合，电荷分布情况如图：  ，水分子在 $Cl^-$ 周围分布时，呈正电性的 H 朝向 $Cl^-$，水分子在 $Na^+$ 周围分布时，呈负电性的 O 朝向 $Na^+$，故 C 错误；$Cl_2$ 分子中的共价键是由 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-p σ 键，形成过程正确，故 D 正确。

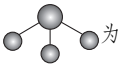
**例 2**　C　**【解析】** HClO 中 O 原子分别与 H、Cl 原子间以共价键结合，因此 HClO 的电子式为 $H:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$，A 正确；中子数为 10、质子数为 8 的 O 原子，其质量数为 10+8=18，该原子表示为 $^{18}_{8}O$，B 正确；根据 VSEPR 模型计算，$NH_3$ 分子中 N 原子上有 1 个孤电子对，每个 N 原子还连接 3 个 H 原子，因此 $NH_3$ 的 VSEPR 模型为四面体形，C 错误；基态 N 原子的价层电子排布为 $2s^22p^3$，其价层电子排布图为  ，D 正确。

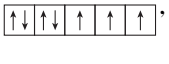
**例 3**　A　**【解析】**  含有的官能团为羟基，甲基与羟基相邻，系统命名为 2-甲基苯酚，故 A 正确；$O_3$ 中心 O 原子的价层电子对数为 $2+\frac{6-2\times2}{2}=3$，采取 $sp^2$ 杂化，有 1 个孤电子对，$O_3$ 为 V 形分子，球棍模型为  ，故 B 错误；K 能层只有 1 个能级即 1s，不存在 1p 能级，故 C 错误；p-p π 键是由两个原子的 p 轨道“肩并肩”重叠形成的，示意图为  ，故 D 错误。

**例 4**　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 $Cl_2$，电子式表示 $Cl_2$ 的形成过程为：$\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}\cdot+\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}:\longrightarrow:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$，故 A 正确；亚铜氨中铜元素的化合价为+1 价，而 $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ 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 $[Cu(NH_3)_2]^+ + CO + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3CO]^+$，故 B 错误；p-p π 键是由两个原子的 p 轨道“肩并肩”重叠形成的，故 C 正确；$H_2N-C_6H_4-NH_2$ 的氨基和 $HOOC-C_6H_4-COOH$ 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。

**【最新模拟·精准练】**

**1.**　C　**【解析】** $H_2S$ 为共价化合物，其电子式为 $H:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{S}}}:H$，A 错误；$BaSO_4$ 是强电解质，电离方程式应用“$=$”连接，其电离方程式为 $BaSO_4=Ba^{2+}+SO_4^{2-}$，B 错误；中子数为 10 的氧的同位素为 $^{18}_{8}O$，C 正确；O 原子基态时的核外电子排布式为 $1s^22s^22p^4$，其电子的轨道表示式为  ，D 错误。

**2.**　D　**【解析】** Cr 的原子序数为 24，其价层电子排布为 $3d^54s^1$，A 错误；  为 $NH_3$ 的球棍模型，B 错误；2-氯-1-丁烯的结构简式为 $CH_2=CClCH_2CH_3$，C 错误；$PH_3$ 中 P 的杂化类型为 $sp^3$ 杂化，轨道上有 5 个电子，杂化轨道表示式为 ，D 正确。

**3.**　C　**【解析】** $SiO_2$ 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 $H:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$，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】** 反-2-丁烯的键线式为 ，A 错误；$N_2H_4$ 的电子式为 $H:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{N}}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{N}}}:H$，B 错误；$SO_2$ 中 S 的价层电子对数为 3，含有 1 个孤电子对，则其 VSEPR 模型为平面三角形，C 正确；基态 Fe 的价层电子排布为 $3d^64s^2$，则基态 $Fe^{2+}$ 的

13376458740

价层电子排布为 $3d^6$，D 错误。

## 基础小专题 2　化学与 STSE

**【经典真题 · 明考向】**

**例 1**　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 $H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H$，D 错误。

**例 2**　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，$Li-e^-=\!=\!=Li^+$，则锂离子在负极脱嵌，充电时，阴极反应为 $Li^++e^-=\!=\!=Li$，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 3**　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 4**　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。

**【最新模拟 · 精准练】**

**1.** B　**【解析】**开发新能源，可减少氮氧化物的排放，A 正确；生石灰是干燥剂，能吸水，但是不能吸收氧气，所以加入生石灰不能防止中秋月饼等富脂食品氧化变质，B 错误；乙二醇含羟基，羟基能形成氢键，其熔点高的原因是易形成分子间氢键，C 正确；$CO_2$ 人工合成淀粉，可以充分利用二氧化碳，有利于减少农药化肥使用并促进“碳中和”，D 正确。

**2.** D　**【解析】**液氧和甲烷分别作助燃剂和燃料，A 错误；$Si_3N_4$ 熔沸点很高，为共价晶体，B 错误；碳纤维是一种含碳量在 95% 以上的高强度、高模量纤维，C 错误；钛合金和不锈钢均为合金材料，D 正确。

**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 $2CaSO_4\cdot H_2O$，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；烷基磺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。

## 基础小专题 3　化学与传统文化

**【经典真题 · 明考向】**

**例 1**　C　**【解析】**红山玉龙主要成分为硅酸盐，属于传统无机非金属材料，A 不符合题意；鎏金铁芯铜龙主要成分为 Au、Fe、Cu，属于金属材料，B 不符合题意；云龙纹丝绸主要成分为蛋白质，属于有机高分子材料，C 符合题意；云龙纹瓷瓶主要成分为硅酸盐，属于传统无机非金属材料，D 不符合题意。

**例 2**　D　**【解析】**此句话的含义是晴好的天气时采摘茶叶，经过蒸青、捣泥、拍压、烘焙、穿孔、装袋等工序后，才能制造出优质的茶叶。蒸青涉及加热，引起颜色的变化，有新物质产生，A 不符合题意；捣泥在空气中进行，可能引起物质的变化，B 不符合题意；烘焙干燥涉及加热，可能引起物质分解、氧化等，C 不符合题意；封装以隔绝空气，保持干燥、防止氧化，最不可能引起化学变化，D 符合题意。

**例 3**　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。

**例 4**　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 $S+2KNO_3+3C\xlongequal{点燃}K_2S+3CO_2\uparrow+N_2\uparrow$，D 正确。

**【最新模拟 · 精准练】**

**1.** D　**【解析】**茶叶中部分成分可溶于水，沏泡功夫茶利用水作萃取剂，将部分可溶成分萃取到水中，故 A 正确；空气中存在气溶胶，胶体具有丁达尔效应，现代粤剧舞台上灯光光柱的形成利用了丁达尔效应，故 B 正确；广州海心沙新年烟花秀中绚烂的颜色是不同金属元素的焰色试验所呈现出来的颜色，故

C 正确；制作正宗盐焗鸡所用的粗盐由海水晒制而成，由海水晒制粗盐的过程主要涉及的是物理变化，故 D 错误。

**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 4　$N_A$ 的综合应用

**【经典真题 · 明考向】**

**例 1** A **【解析】** 26 g $C_2H_2$ 的物质的量为 1 mol，一个 $C_2H_2$ 分子中含有 3 个 σ 键，故 26 g $C_2H_2$ 中含有 σ 键的数目为 $3N_A$，A 正确；$NH_4^+$ 在水溶液中发生水解，1 L 1 mol · $L^{-1}$ $NH_4NO_3$ 溶液中含 $NH_4^+$ 的数目小于 $N_A$，B 错误；CO 和 $H_2$ 均由分子构成，1 mol CO 和 $H_2$ 的混合气体含有的分子数目为 $N_A$，C 错误；Na 与 $H_2O$ 反应生成 11.2 L $H_2$，由于未给出气体所处的状况，无法求出生成气体的物质的量，也无法得出转移电子数目，D 错误。

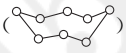
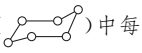
**例 2** C **【解析】** 1 个 $[NH_3OH]^+$ 含 19 个质子，0.1 mol $[NH_3OH]^+$ 含有的质子数为 0.1 mol×19×$N_A$ $mol^{-1}$ = 1.9$N_A$，A 错误；48 g $[NH_3OH]^+[NO_3]^-$ 的物质的量为 $\frac{48\text{ g}}{96\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}$ = 0.5 mol，含有的离子数为 0.5 mol×2×$N_A$ $mol^{-1}$ = $N_A$，B 错误；0.5 mol 硝酸羟胺含有的 N—O σ 键数为 0.5 mol×4×$N_A$ $mol^{-1}$ = 2$N_A$，C 正确；根据题意，硝酸羟胺分解的方程式为 $[NH_3OH]^+[NO_3]^- \xrightarrow[\triangle]{\text{催化剂}} N_2\uparrow + 2H_2O + O_2\uparrow$，可知硝酸羟胺分解产生标况下 11.2 L $N_2$（0.5 mol），同时生成 $O_2$ 分子数为 0.5$N_A$，D 错误。

**例 3** D **【解析】** 铵根离子中存在 4 个 N—H 共价键，1 mol $NH_4Cl$ 含有共价键数目为 4$N_A$，A 错误；碳酸氢钠受热分解生成碳酸钠、水和二氧化碳，1 mol $NaHCO_3$ 完全分解，得到 0.5 mol $CO_2$ 分子，B 错误；$NaHCO_3 = Na^+ + HCO_3^-$，$HCO_3^-$ 会发生水解和电离，则含 1 mol $NaHCO_3$ 的溶液中 $HCO_3^-$ 数目小于 $N_A$，C 错误；NaCl 和 $NH_4Cl$ 的混合物中含 1 mol $Cl^-$，则混合物为 1 mol，质子数为 28$N_A$，D 正确。

**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 0.1$N_A$，故 A 正确；$HNO_2$ 为弱酸，$NO_2^-$ 水解可生成 $HNO_2$，1 L 0.1 mol · $L^{-1}$ $NaNO_2$ 溶液中，$NO_2^-$ 的数目小于 0.1$N_A$，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 0.4$N_A$，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.** 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 0.1$N_A$ 个电子，A 错误；在 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 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 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中含有 16 个 σ 键，故 1 mol $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 含有 σ 键的数目为 16$N_A$，B 正确；$K_2Cr_2O_7$ 酸性溶液中，存在平衡 $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$，则 1 L 0.1 mol · $L^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$ 酸性溶液中所含 $Cr_2O_7^{2-}$ 的数目小于 0.1$N_A$，C 错误；题目未指明 0.05 mol · $L^{-1}$ $BaCl_2$ 溶液的体积，无法求出含有 $Cl^-$ 的数目，D 错误。

**2.** C **【解析】** 根据化学方程式可知，6 mol $S_2Cl_2$ 得到电子的物质的量为 8 mol，所以 40.5 g $S_2Cl_2$ 即 0.3 mol $S_2Cl_2$ 参与反应转移的电子数为 0.4$N_A$，A 错误；25 ℃、101 kPa 条件下不是标准状况，33.6 L $NH_3$ 的分子数小于 1.5$N_A$，B 错误；$S_8$（  ）与 $S_6$（  ）中每个 S 原子平均形成一个共价键，32 g 该混合物中所含共价键数目为 $N_A$，C 正确；铵根离子水解促进水的电离，常温下，1 L pH 为 5 的 $NH_4Cl$ 溶液中，由水电离出的 $H^+$ 数目为 $10^{-5}N_A$，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 4$N_A$，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 5　反应方程式的正误判断

**【经典真题 · 明考向】**

**例 1** B **【解析】** 碱性锌锰电池放电时正极得到电子生成 MnO(OH)，电极反应式为 $MnO_2 + H_2O + e^- = MnO(OH) + OH^-$，A 正确；铅酸蓄电池在充电时阳极失电子，其电极反应式为 $PbSO_4 - 2e^- + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-}$，B 错误；$Fe^{2+}$ 与 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液反应生成 $KFe[Fe(CN)_6]$ 沉淀（带有特征蓝色），反应的离子方程式为 $K^+ + Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$，C 正确；$TiCl_4$ 易发生水解，反应的离子方程式为 $TiCl_4 + (x+2)H_2O = TiO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 4H^+ + 4Cl^-$，D 正确。

**例 2** B **【解析】** 向氢氧化钠溶液中通入足量的二氧化碳，碱可以转化成酸式盐，离子方程式为 $CO_2 + OH^- = HCO_3^-$，故 A

错误；氯气通入 NaOH 溶液中可以生成氯化钠和次氯酸钠两种盐，其离子方程式为 $Cl_2+2OH^-=\!=\!=Cl^-+ClO^-+H_2O$，故 B 正确；钠的过氧化物为 $Na_2O_2$，可以和水反应生成氢氧化钠，但在离子方程式中 $Na_2O_2$ 不能拆成离子形式，故 C 错误；硅酸钠可溶于水，在离子方程式中要写成离子形式，故 D 错误。

**例 3** B **【解析】** S 和 Hg 发生化合反应生成 HgS，可以用硫黄处理洒落在地上的水银，方程式为 $S+Hg=\!=\!=HgS$，处理方法和对应的反应方程式均正确，A 不符合题意；Ag 不活泼，不能和盐酸反应生成氢气，处理方法和对应的反应方程式均错误，B 符合题意；蔗糖与浓硫酸反应产生的刺激性气体为 $SO_2$，可以用 NaOH 溶液吸收 $SO_2$，离子方程式为 $SO_2+2OH^-=\!=\!=SO_3^{2-}+H_2O$，处理方法正确，对应的反应方程式错误，C 不符合题意；电解饱和食盐水时阳极产生的气体为 $Cl_2$，可以用 NaOH 溶液吸收 $Cl_2$，离子方程式为 $Cl_2+2OH^-=\!=\!=Cl^-+ClO^-+H_2O$，处理方法和对应的反应方程式均正确，D 不符合题意。

**【最新模拟 · 精准练】**

**1.** B **【解析】** 用 $Na_2SO_3$ 溶液吸收二氧化硫废气过程中，反应生成 $NaHSO_3$，离子方程式为 $SO_3^{2-}+SO_2+H_2O=\!=\!=2HSO_3^-$，故 A 正确；海水提溴工艺中用 $SO_2$ 水溶液还原 $Br_2$，反应生成 $H_2SO_4$ 和 HBr，离子方程式为 $Br_2+SO_2+2H_2O=\!=\!=SO_4^{2-}+4H^++2Br^-$，故 B 错误；$CaCO_3$ 的溶解度小于 $CaSO_4$，用 $Na_2CO_3$ 溶液处理锅炉水垢中的硫酸钙，可以转化为 $CaCO_3$，离子方程式为 $CaSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq)=\!=\!=CaCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$，故 C 正确；$Na_2S_2O_3$ 在酸性溶液中反应生成二氧化硫、硫单质和水，离子方程式为 $S_2O_3^{2-}+2H^+=\!=\!=SO_2\uparrow+S\downarrow+H_2O$，故 D 正确。

**2.** A **【解析】** $NH_3\cdot H_2O$ 是弱碱，在离子方程式中不能拆，B 错误；氯化铁和铜反应生成氯化亚铁和氯化铜，离子方程式为 $2Fe^{3+}+Cu=\!=\!=2Fe^{2+}+Cu^{2+}$，C 错误；当 $OH^-$ 少量时，同时遇到 $NH_4^+$、$H^+$ 时，优先与 $H^+$ 反应，当 $OH^-$ 足量时，同时与 $H^+$、$NH_4^+$ 反应，将等物质的量浓度的 $Ba(OH)_2$ 与 $NH_4HSO_4$ 溶液以体积比 1∶1 混合，$Ba(OH)_2$ 电离出的 $OH^-$ 与 $NH_4HSO_4$ 电离出的 $H^+$、$NH_4^+$ 反应生成水和 $NH_3\cdot H_2O$，$Ba(OH)_2$ 电离出的 $Ba^{2+}$ 与 $NH_4HSO_4$ 电离出的 $SO_4^{2-}$ 反应生成 $BaSO_4$ 沉淀，反应的离子方程式为 $Ba^{2+}+2OH^-+H^++NH_4^++SO_4^{2-}=\!=\!=BaSO_4\downarrow+H_2O+NH_3\cdot H_2O$，D 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 $MnO_2+4H^++2Cl^-\overset{\triangle}{=\!=\!=}Mn^{2+}+2H_2O+Cl_2\uparrow$，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 $2H^++SO_4^{2-}+Ba^{2+}+2OH^-=\!=\!=BaSO_4\downarrow+2H_2O$，B 错误；0.1 mol $[Al(OH)_4]^-$ 和 0.28 mol $H^+$ 反应，生成 0.04 mol $Al(OH)_3$ 和 0.06 mol $Al^{3+}$，反应的离子方程式为 $5[Al(OH)_4]^-+14H^+=\!=\!=2Al(OH)_3\downarrow+3Al^{3+}+14H_2O$，C 正确；还原性：$I^->Fe^{2+}$，$Cl_2$ 先氧化 $I^-$，后氧化 $Fe^{2+}$，反应的离子方程式为 $2Fe^{2+}+4I^-+3Cl_2=\!=\!=2Fe^{3+}+6Cl^-+2I_2$，D 错误。

## 基础小专题 6　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 $0.5N_A\times6=3N_A$，D 不正确。

**例 2** A **【解析】** $XeO_3$ 中 Xe 原子的价层电子对数为 $3+\frac{1}{2}\times(8-3\times2)=4$，孤电子对数为 1，Xe 原子以 $sp^3$ 杂化轨道成键，$XeO_3$ 的空间结构为三角锥形，A 错误；由 ⅲ、ⅳ 两组实验对比可知，在氢氧化钠溶液中，$OH^-$ 发生氧化反应，体现还原性，$XeF_6$ 可以发生还原反应，而在水中，$XeF_6$ 与 $H_2O$ 发生非氧化还原反应，故可知：$OH^-$ 的还原性比 $H_2O$ 强，B 正确；分析四个反应的化合价变化可知，ⅰ、ⅱ、ⅳ 共 3 个化学反应均为氧化还原反应，C 正确；分析ⅳ可知，Xe 由 +6 价变化为 +8 价和 0 价，O 由 −2 价变化为 0 价，则 $O_2\sim6e^-$，故每生成 1 mol $O_2$，转移 6 mol 电子，D 正确。

**例 3** D **【解析】** $S_2O_3^{2-}$ 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 $2As_2S_3+6O_2+3H_2O\overset{紫外光}{=\!=\!=}2As_2O_3+3H_2S_2O_3$，反应Ⅱ的化学方程式为 $As_2S_3+7O_2+6H_2O\overset{自然光}{=\!=\!=}2H_3AsO_4+3H_2SO_4$，则反应Ⅰ和Ⅱ中，参加反应的 $\frac{n(O_2)}{n(H_2O)}$：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：$2As_2S_3\sim24e^-$，反应Ⅱ中：$As_2S_3\sim28e^-$，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】**

**1.** 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。

**2.** A **[解析]** 由题干反应历程图可知，步骤1中反应为$\begin{matrix}W^{6+}O\cdots\\Ce^{4+}O\end{matrix}\!\!-\!H+NO=\!=\!=W^{6+}O+Ce^{3+}+HONO$，反应中氧化剂为$\begin{matrix}W^{6+}O\cdots\\Ce^{4+}O\end{matrix}\!\!-\!H$，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：$O_2>CeO_2>NO$，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$4NH_3+O_2+4NO=\!=\!=4N_2+6H_2O$，D错误。

**3.** C **[解析]** “反应”中$NaClO_3\rightarrow ClO_2$，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，$C_6H_{12}O_6\rightarrow 6CO_2\sim 24e^-$、$NaClO_3\rightarrow ClO_2\sim e^-$，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，$ClO_2\rightarrow KClO_2$，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7　信息型陌生氧化还原反应方程式的书写

**【经典真题·明考向】**

**例1** (1)①ds　$3d^{10}4s^1$

②$Cu_2Se+4H_2O_2+4H^+=\!=\!=2Cu^{2+}+H_2SeO_3+5H_2O$

(2)$2Co(OH)_3+12NH_3\cdot H_2O+SO_3^{2-}=\!=\!=2[Co(NH_3)_6]^{2+}+SO_4^{2-}+13H_2O+4OH^-$ 或 $2Co(OH)_3+8NH_3\cdot H_2O+4NH_4^++SO_3^{2-}=\!=\!=2[Co(NH_3)_6]^{2+}+SO_4^{2-}+13H_2O$

**[解析]** (1)①Cu的原子序数为29，位于第四周期第ⅠB族，位于ds区，其基态原子的价电子排布式为$3d^{10}4s^1$。

②“滤液1”中含有$Cu^{2+}$和$H_2SeO_3$，“氧化酸浸”时$Cu_2Se$与$H_2O_2$、$H_2SO_4$发生氧化还原反应，生成$CuSO_4$、$H_2SeO_3$和$H_2O$，反应的离子方程式为$Cu_2Se+4H_2O_2+4H^+=\!=\!=2Cu^{2+}+H_2SeO_3+5H_2O$。

(2)“氨浸”时，$Co(OH)_3$与亚硫酸根离子发生氧化还原反应，再与氨水反应生成$[Co(NH_3)_6]^{2+}$，则由$Co(OH)_3$转化为$[Co(NH_3)_6]^{2+}$的离子方程式为$2Co(OH)_3+12NH_3\cdot H_2O+SO_3^{2-}=\!=\!=2[Co(NH_3)_6]^{2+}+SO_4^{2-}+13H_2O+4OH^-$或$2Co(OH)_3+8NH_3\cdot H_2O+4NH_4^++SO_3^{2-}=\!=\!=2[Co(NH_3)_6]^{2+}+SO_4^{2-}+13H_2O$。

**例2** (1)①$H_2O+Mn^{2+}+HSO_5^-=\!=\!=MnO_2\downarrow+SO_4^{2-}+3H^+$

②$4Co(OH)_2+O_2=\!=\!=4CoO(OH)+2H_2O$

(2)①$[Cu(NH_3)_4]Cl_2+Cu=\!=\!=2[Cu(NH_3)_2]Cl$　$8NH_3+4[Cu(NH_3)_2]^++O_2+4H^+=\!=\!=4[Cu(NH_3)_4]^{2+}+2H_2O$

②$CuCl\downarrow$　$2NH_4^+$

**[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pH=4，$Mn^{2+}$被$H_2SO_5$氧化为$MnO_2$，该反应的离子方程式为$H_2O+Mn^{2+}+HSO_5^-=\!=\!=MnO_2\downarrow+SO_4^{2-}+3H^+$。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$4Co(OH)_2+O_2=\!=\!=4CoO(OH)+2H_2O$。(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$[Cu(NH_3)_4]Cl_2+Cu=\!=\!=2[Cu(NH_3)_2]Cl$；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$8NH_3+4[Cu(NH_3)_2]^++O_2+4H^+=\!=\!=4[Cu(NH_3)_4]^{2+}+2H_2O$。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$[Cu(NH_3)_2]^++2H^++Cl^-=\!=\!=CuCl\downarrow+2NH_4^+$。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** (1)增大与酸的接触面积，加快反应速率

(2)$3MnO_2+2FeS_2+12H^+=\!=\!=3Mn^{2+}+2Fe^{3+}+4S\downarrow+6H_2O$　$SiO_2$

(3)$Mn^{2+}+HCO_3^-+NH_3\cdot H_2O=\!=\!=MnCO_3\downarrow+NH_4^++H_2O$

**[解析]** 黄铁矿(主要成分是$FeS_2$，含少量$SiO_2$)和软锰矿(主要成分是$MnO_2$，含少量$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$)先进行粉碎，增大酸溶时的接触面积，再加入稀硫酸酸浸，其中$SiO_2$不溶于酸，金属氧化物$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$溶于酸生成硫酸铁和硫酸铝，$MnO_2$、$FeS_2$与硫酸发生反应生成单质S和硫酸锰、硫酸铁，过滤除杂后加氢氧化钠调节溶液pH以除去溶液中的$Fe^{3+}$和$Al^{3+}$，所得滤液中加入氨水、碳酸氢铵发生反应$Mn^{2+}+HCO_3^-+NH_3\cdot H_2O=\!=\!=MnCO_3\downarrow+NH_4^++H_2O$，将锰离子转化为碳酸锰沉淀，碳酸锰沉淀中加入稀硫酸，将其转化为硫酸锰溶液，经过操作A得到$MnSO_4\cdot H_2O$，据此分析解题。

**2.** (1)$ZnC_2+2H_2O=\!=\!=Zn(OH)_2+C_2H_2\uparrow$

(2)氢氧化钠溶液　(紫色)变浅(不能写褪色)　$2MnO_4^-+5H_2S+6H^+=\!=\!=5S\downarrow+2Mn^{2+}+8H_2O$

**[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$ZnC_2+2H_2O=\!=\!=Zn(OH)_2+C_2H_2\uparrow$。

(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$2MnO_4^-+5H_2S+6H^+=\!=\!=5S\downarrow+2Mn^{2+}+8H_2O$。

**3.** $2CeO_2+3H_2SO_4+H_2O_2=\!=\!=Ce_2(SO_4)_3+O_2\uparrow+4H_2O$

不相同　$sp^3$

**【解析】** 反应3的化学方程式为 $2CeO_2+3H_2SO_4+H_2O_2=\!=\!=Ce_2(SO_4)_3+O_2\uparrow+4H_2O$，反应1中 $H_2O_2$ 的作用是将亚铁离子氧化为铁离子，反应3中 $H_2O_2$ 为还原剂，二者作用不同。$H_2O_2$ 中O原子的杂化方式为 $sp^3$。

## 专题二　物质转化与应用（无机部分）

### 基础小专题8　无机物的性质及用途

**【经典真题·明考向】**

**例1** D **【解析】** 用滴定法测水中 $Cl^-$ 含量利用了 $Ag^+$ 和 $Cl^-$ 反应生成 AgCl 沉淀，通过测 $AgNO_3$ 的用量从而测定水中 $Cl^-$ 的含量，劳动项目与所述化学知识有关联，A不符合题意；$Na_2O_2$ 变质会变为 $Na_2CO_3$，$Na_2CO_3$ 与水不反应，$Na_2O_2$ 与水反应生成 $O_2$，可以检验 $Na_2O_2$ 是否失效，劳动项目与所述化学知识有关联，B不符合题意；顺丁橡胶硫化就是顺丁橡胶中的碳碳双键打开与硫形成二硫键，劳动项目与所述化学知识有关联，C不符合题意；通过 $^{14}C$ 测定化石年代是利用同位素的放射性，通过半衰期计算化石年代，与同素异形体无关，劳动项目与所述化学知识没有关联，D符合题意。

**例2** C **【解析】** 鸡蛋主要成分是蛋白质，煎鸡蛋通过加热使蛋白质变性，A有关联；聚乳酸在自然界可生物降解，为了减小污染，宣传使用聚乳酸制造的包装材料，B有关联；铁锅生锈是因为发生吸氧腐蚀生成 $Fe_2O_3\cdot xH_2O$，与铁丝在 $O_2$ 中燃烧生成 $Fe_3O_4$ 无关联；利用秸秆、厨余垃圾等生产沼气，沼气主要成分是甲烷，甲烷可用作燃料，D有关联。

**例3** C **【解析】** $SO_2$ 是酸性氧化物，石灰乳为 $Ca(OH)_2$ 乳浊液，呈碱性，吸收 $SO_2$ 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 $2Fe^{3+}+Cu=\!=\!=2Fe^{2+}+Cu^{2+}$，体现了 $Fe^{3+}$ 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 $CaSO_4$ 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 $[Ag(NH_3)_2]OH$，$[Ag(NH_3)_2]OH$ 中 $Ag^+$ 和 $NH_3$ 之间以配位键结合，体现了 $NH_3$ 的配位性，D正确。

**例4** 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 $AlCl_3$ 和水，因此其能用于治疗胃酸过多，A不正确；$Na_2O_2$ 能与 $CO_2$ 反应产生 $O_2$，该反应能安全发生且不生成有毒气体，故 $Na_2O_2$ 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 $Fe_3O_4$，C正确；$HNO_3$ 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.** B **【解析】** 浓 $H_2SO_4$ 具有吸水性，可用于干燥氯气，①错误；二氧化氯具有强氧化性，可使细菌体内蛋白质变性，故可用于饮用水消毒，②正确；$Al(OH)_3$ 的碱性较弱，能与盐酸反应，可用作胃酸中和剂，③正确；高温下，$SiO_2$ 可与烧碱、纯碱等反应，故石英坩埚不能用来加热熔化烧碱、纯碱等固体，④错误；锌的金属活泼性比铁强，锌、铁构成的原电池中锌作负极，可在海轮外壳上装若干锌块以减缓其腐蚀，属于牺牲阳极法，⑤正确。

**2.** B **【解析】** X射线衍射法可以区分晶体和非晶体，普通玻璃属于非晶体，水晶属于晶体，A不符合题意；漂粉精中的次氯酸钙具有强氧化性，故可用其对游泳池进行消毒，不是因为其具有强酸性，B符合题意；碘单质受热升华，而NaCl受热不升华、不分解，可以用加热法分离，C不符合题意；Al与NaOH溶液反应产生 $H_2$，气体膨胀可以疏通厨卫管道，与所述的化学知识有关联，D不符合题意。

**3.** B **【解析】** $SiO_2$ 具有导光性，能够发生全反射，可制作光导纤维，A错误；$FeCl_3$ 具有强氧化性，与Cu发生反应 $2Fe^{3+}+Cu=\!=\!=2Fe^{2+}+Cu^{2+}$，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。

### 基础小专题9　基于“价—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 $Mg+2HCl=\!=\!=MgCl_2+H_2\uparrow$，该反应属于置换反应，可能为 $Mg+Cl_2\xlongequal{\triangle}MgCl_2$，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 $Al_2O_3$，则d为 $Al(OH)_3$，c为铝盐，$Al_2O_3$、$Al(OH)_3$ 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 $Fe_2O_3$，则d为 $Fe(OH)_3$，c为铁盐，$Fe_2O_3$、$Fe(OH)_3$ 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** B **【解析】** 由图可知a、b、c对应物质分别为钠、氧化钠（过氧化钠）、氢氧化钠或a、b、e、d对应物质分别为铜、氧化亚铜、氧化铜、氢氧化铜。由分析可知氢氧化钠和硫酸铜反应生成氢氧化铜，氢氧化铜受热分解生成氧化铜，所以存在c→d→e的转化，A合理；钠和氧化钠（过氧化钠）都能与 $H_2O$ 反应生成氢氧化钠，B不合理；新制氢氧化铜可用于检验葡萄糖中的醛基，C合理；若b能与 $H_2O$ 反应生成 $O_2$，则b为过氧化钠，其结构中含共价键和离子键，D合理。

**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，$Ca(HCO_3)_2 \xlongequal{} CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$，D 正确。

**【最新模拟 · 精准练】**

**1.** 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。

**2.** A **【解析】** M 中含有 +2 价铁，且所含电荷数为 0，可能是 FeO 或 $Fe(OH)_2$，A 错误；R 为 0 价铁元素，且为单质，则为 Fe 单质，常温下浓硫酸可以使 Fe 钝化，B 正确；若 Q 为金属阳离子，化合价为 +2 价，则为 $Fe^{2+}$，与 $K_3[Fe(CN)_6]$ 反应会生成蓝色沉淀，可用 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液检验，C 正确；$FeO_4^{2-}$ 中 Fe 元素为 +6 价，据图可知 $FeO_4^{2-}$ 在碱性环境中稳定存在，所以 $Fe^{3+}$ 与氧化剂在碱性条件下反应可生成 $FeO_4^{2-}$，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 $(NH_4)_2SO_4$，$(NH_4)_2SO_4$ 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 10　与工艺“微流程”相关的转化分析

**【经典真题 · 明考向】**

**例 1** C **【解析】** 苯甲酸粗品（含少量 NaCl 和泥沙）加水并加热进行溶解，得到浊液，趁热过滤，除去泥沙，滤液中含有少量 NaCl，由于苯甲酸的溶解度受温度影响大，而 NaCl 的溶解度受温度影响小，可通过冷却结晶的方式进行除杂，得到苯甲酸晶体，过滤后对晶体进行洗涤，得到苯甲酸，因此，操作 X 为冷却结晶，故 C 正确。

**例 2** B **【解析】** “盐浸”过程 ZnO 转化为 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$，发生反应 $ZnO + 2NH_3 + 2NH_4^+ \xlongequal{} [Zn(NH_3)_4]^{2+} + H_2O$，根据题中信息可知，$Fe_2O_3$、$Fe_3O_4$ 只有少量溶解，通入空气氧化后 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 转化为 $Fe(OH)_3$；过滤后向溶液中加 $(NH_4)_2S$，“沉锌”过程发生反应为 $[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O + S^{2-} \xlongequal{} ZnS\downarrow + 4NH_3\cdot H_2O$，过滤后，固体经洗涤干燥后得到产物 ZnS。“盐浸”过程中消耗氨气，浸液 pH 下降，需补充 $NH_3$，A 正确；由分析可知，“滤渣”的主要成分为 $Fe_3O_4$ 和 $Fe_2O_3$，只含少量的 $Fe(OH)_3$，B 错误；“沉锌”过程发生反应 $[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O + S^{2-} \xlongequal{} ZnS\downarrow + 4NH_3\cdot H_2O$，C 正确；“沉锌”后的滤液中含 $NH_4Cl$ 和 $NH_3\cdot H_2O$，应合理控制 $(NH_4)_2S$ 用量，以便滤液循环使用，D 正确。

**例 3** D **【解析】** 由流程可知，加入稀硫酸溶解，生成的气体为氢气，溶液中含 $Ni^{2+}$、$Co^{2+}$、$Cr^{3+}$、$Fe^{2+}$，加入 $Na_2S$ 分离出滤渣 1，滤渣 1 含 CoS 和 NiS，$Cr^{3+}$、$Fe^{2+}$ 不会沉淀，再加入草酸除铁生成 $FeC_2O_4$，过滤分离出硫酸铬。铬铁合金中的四种金属均与稀硫酸反应生成 $H_2$，A 正确；由流程可知，沉铁后分离出硫酸铬，则“除杂”的目的是除去 Ni、Co 元素，B 正确；由上述分析可知，流程中未产生六价铬化合物，C 正确；“滤渣 2”的主要成分是 $FeC_2O_4$，D 错误。

**例 4** 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 $K_2 = 6.2\times10^{-8}$，$K_3 = 4.8\times10^{-13}$，则 $HPO_4^{2-}$ 的水解常数 $K_h = \dfrac{K_W}{K_2} = \dfrac{1.0\times10^{-14}}{6.2\times10^{-8}} \approx 1.6\times10^{-7}$，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 $Na_2HPO_4\cdot12H_2O$ 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。

**【最新模拟 · 精准练】**

**1.** B **【解析】** HBr（$Br_2$）中加入 BaS，将 $Br_2$ 还原为 $Br^-$，同时 BaS 转化为 $BaBr_2$ 和 S；$BaBr_2$ 与 $H_2SO_4$ 反应生成 $BaSO_4$ 沉淀和 HBr；过滤出滤渣 $BaSO_4$ 和 S，滤液中的主要成分为 HBr；加入 $Li_2CO_3$，$Li_2CO_3$ 与 HBr 反应生成 LiBr、$CO_2$ 等。“还原”过程若加入过量 BaS，会引入过量的 $S^{2-}$，A 错误；“还

原”过程加入 BaS，发生反应：$Br_2+S^{2-}=2Br^-+S\downarrow$，此时溶液中 $Ba^{2+}$ 和 S 的物质的量相近，$Ba^{2+}$ 与 $H_2SO_4$ 反应生成 $BaSO_4$ 沉淀，过滤出滤渣 $BaSO_4$、S 的物质的量相近，B 正确；$Li_2CO_3$ 中 $CO_3^{2-}$ 的碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道成键，离子中存在 3 个 σ 键，由 C 的 3 个 $sp^2$ 杂化轨道和三个 O 原子的 2p 轨道结合，而 C 中与分子平面垂直的另一个 p 轨道会与 3 个 O 原子中与分子平面垂直的 p 轨道结合成大 π 键，再加上所带的两个电荷，大 π 键中共有 6 个电子，从而形成 $\Pi_4^6$ 大 π 键，C 错误；“浓缩”过程利用高浓度 HBr 粗溶液合成 LiBr，不用在 HBr 气流中进行，D 错误。

**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 $4FeS_2+11O_2\xlongequal{焙烧}2Fe_2O_3+8SO_2$，物质 X 为 $Fe_2O_3$，酸浸得 $Fe_2(SO_4)_3$ 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 $4FeS_2+11O_2\xlongequal{焙烧}2Fe_2O_3+8SO_2$，物质 X 为 $Fe_2O_3$，B 错误；酸浸得 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液，与 $FeS_2$ 在“还原”工序发生反应得到 $Fe^{2+}$，离子方程式为 $14Fe^{3+}+FeS_2+8H_2O=15Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+16H^+$，C 正确；“沉铁”时反应为 $Fe^{2+}+2HCO_3^-=FeCO_3\downarrow+H_2O+CO_2\uparrow$，$Fe^{2+}$ 与 $HCO_3^-$ 电离产生的 $CO_3^{2-}$ 结合生成难溶物 $FeCO_3$，使 $HCO_3^-\rightleftharpoons H^++CO_3^{2-}$ 平衡正移，$H^+$ 与 $HCO_3^-$ 结合生成 $CO_2$，D 正确。

**3.** B **【解析】** “氧化 1”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 $Fe(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$，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 $VO_2^++H_2O\rightleftharpoons VO_3^-+2H^+$，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”相关的转化分析

**【经典真题 · 明考向】**

**例 1** B **【解析】** $NH_4Cl$ 和 $Ba(OH)_2\cdot8H_2O$ 的反应是吸热反应，所以烧瓶壁变冷，吸热反应的 $\Delta H>0$，故 A 错误；试纸会变蓝，说明有 $NH_3$ 生成，$2NH_4Cl+Ba(OH)_2\cdot8H_2O=BaCl_2+2NH_3\uparrow+10H_2O$，反应物都是固体，生成物中有气体，故产氨过程熵增，B 正确；滴加浓盐酸后，$NH_3+HCl=NH_4Cl$，有白烟产生，不是 $NH_4Cl$ 的升华，C 错误；实验过程中，未滴加浓盐酸时，气球会变大，是因为反应产生了气体，但是滴加浓盐酸后，气体减少，气球会变小，D 错误。

**例 2** 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 $2Cl^--2e^-=Cl_2\uparrow$，右侧为阴极，阴极电极反应为 $2H_2O+2e^-=H_2\uparrow+2OH^-$，总反应为 $2NaCl+2H_2O\xlongequal{电解}2NaOH+H_2\uparrow+Cl_2\uparrow$，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 $Cl_2+2KI=I_2+2KCl$，说明还原性：$I^->Cl^-$，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。

**例 3** C **【解析】** Ⅰ中发生反应 $S_2O_3^{2-}+2H^+=S\downarrow+SO_2\uparrow+H_2O$，二氧化硫进入Ⅱ中使品红溶液褪色，二氧化硫进入Ⅲ中与硫化钠反应生成 S 沉淀，Ⅳ中证明 $SO_2$ 是酸性氧化物，可以被 NaOH 溶液吸收，防止污染空气。Ⅰ中试管内发生反应 $S_2O_3^{2-}+2H^+=S\downarrow+SO_2\uparrow+H_2O$，氢元素化合价不变，$H^+$ 不体现氧化性，故 A 错误；Ⅱ中品红溶液褪色，体现 $SO_2$ 的漂白性，故 B 错误；Ⅰ中试管内发生反应 $S_2O_3^{2-}+2H^+=S\downarrow+SO_2\uparrow+H_2O$，Ⅲ试管内 $SO_2$ 与 $Na_2S$ 溶液反应也能生成 S 单质，Ⅰ和Ⅲ的试管中都出现了浑浊现象，故 C 正确；撤掉水浴，重做实验，反应速率减慢，Ⅳ中红色褪去的速率减慢，故 D 错误。

**【最新模拟 · 精准练】**

**1.** C **【解析】** 如图所示装置，炭粉作正极，得电子发生还原反应，铁作负极，失电子发生氧化反应。根据以上分析可知，炭粉作正极，A 正确；根据分析，铁作负极，失电子发生氧化反应，电极反应式：$Fe-2e^-=Fe^{2+}$，B 正确；若压强传感器显示压强升高，说明装置内有气体生成，可能是析氢腐蚀，不会是吸氧腐蚀，C 错误；由于电极活动性：Zn>Fe，所以 Zn 为负极，失去电子发生氧化反应，从而使铁得到保护，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 $SO_2+2Cu^{2+}+2Cl^-+2H_2O=2CuCl\downarrow+SO_4^{2-}+4H^+$，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.** C **【解析】** a 管的作用是平衡气压，使盐酸顺利流下，A 正确；$H_2S$ 在 NaHS 饱和溶液中的溶解度很低，且 NaHS 可以与 HCl 反应生成 $H_2S$，B 正确；应先滴加 KOH 溶液并加热，使 $I_2$ 与其反应生成 $I^-$ 和 $IO_3^-$，当观察到棕黄色溶液变为无色时，立即停止滴加 KOH 溶液，然后通入足量 $H_2S$ 气体，C 错误；该实验涉及有害气体 $H_2S$，需进行尾气处理，装置 D 的作用是吸收尾气，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）粉碎白合金、搅拌、适当升温、适当增大稀硫酸的浓度

等　$CoO+2H^+=\!=\!=Co^{2+}+H_2O$

(2)①晶体失去结晶水　$Fe_2(SO_4)_3$　②600(或 600～630)

**[解析]** (2)①升温至 227 ℃过程中,晶体(含结晶水)总质量变小的原因是二者失去结晶水;227～566 ℃时晶体总质量不变,而后 566～600 ℃时晶体总质量再次减小,说明此时硫酸铁发生分解。

②为有效分离铁、钴元素,应使 Fe 转化为 $Fe_2O_3$,"焙烧 1"的温度应控制为 600～630 ℃,此时硫酸铁已全部分解转化为 $Fe_2O_3$。

**例 2**　(1)$Cu^{2+}$

(2)$2Au+8HCl+3H_2O_2=\!=\!=2HAuCl_4+6H_2O$

(3)AgCl　(4)$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}+e^-=\!=\!=Ag\downarrow+2S_2O_3^{2-}$　$Na_2S_2O_3$　(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 $Na_2S_2O_3$,将 AgCl 转化为 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$,得到"浸出液 3",利用电沉积法将 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 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 $2Au+8HCl+3H_2O_2=\!=\!=2HAuCl_4+6H_2O$。

(3)根据分析可知,"浸渣 2"中含有 AgCl,与 $Na_2S_2O_3$ 反应转化为 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$。

(4)"电沉积"步骤中,阴极发生还原反应,$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 得电子被还原为 Ag,电极反应式为 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}+e^-=\!=\!=Ag\downarrow+2S_2O_3^{2-}$;阴极反应生成 $S_2O_3^{2-}$,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 $Na_2S_2O_3$。

(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)$2.8\times10^{-6}$　(3)NaOH 溶液

(4)提供 $Na^+$ 和反应所需要的碱性环境　$Fe^{2+}+NH_4^++3OH^-+Na^++H_2PO_4^-\xlongequal{\triangle}NaFePO_4\downarrow+NH_3\uparrow+3H_2O$

(5)$4Fe_3O_4+6Na_2CO_3+O_2\xlongequal{焙烧}12NaFeO_2+6CO_2$

**[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 $Na[Al(OH)_4]$ 和 NaOH,往其中加氢氧化铝晶种,过滤得 $Al_2O_3\cdot3H_2O$ 和 NaOH 溶液,焙烧 $Al_2O_3\cdot3H_2O$ 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 $NH_4H_2PO_4$、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 $c(H^+)=10^{-3}$ mol·L$^{-1}$,则 $c(OH^-)=10^{-11}$ mol·L$^{-1}$,此时溶液中 $c(Fe^{3+})=\dfrac{K_{sp}[Fe(OH)_3]}{c^3(OH^-)}=\dfrac{2.8\times10^{-39}}{(10^{-11})^3}$ mol·L$^{-1}$$=2.8\times10^{-6}$ mol·L$^{-1}$。

(3)"除杂"时需要沉淀镁离子并得到 $Na[Al(OH)_4]$,所以加入的试剂 X 是 NaOH 溶液。(4)"水热合成"中,$NH_4H_2PO_4$ 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 $Fe^{2+}+NH_4^++3OH^-+Na^++H_2PO_4^-\xlongequal{\triangle}NaFePO_4\downarrow+NH_3\uparrow+3H_2O$。(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 $4Fe_3O_4+6Na_2CO_3+O_2\xlongequal{焙烧}12NaFeO_2+6CO_2$。

**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　$[Cu(NH_3)_4]^{2+}+S^{2-}=\!=\!=CuS\downarrow+4NH_3\uparrow$ 或 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}+S^{2-}+4H_2O=\!=\!=CuS\downarrow+4NH_3\cdot H_2O$

(3)$PbSO_4$

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

(5)$2BiOCl+2NH_4HCO_3=\!=\!=(BiO)_2CO_3+2NH_4Cl+CO_2\uparrow+H_2O$

**[解析]** (1)焙烧时产生的气体为 $SO_2$,可用于制备硫酸等;25.7 g $Bi_2S_3$ 的物质的量为 $n(Bi_2S_3)=\dfrac{25.7\text{ g}}{514\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.05$ mol,1 mol $Bi_2S_3\rightarrow3$ 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 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}+S^{2-}=\!=\!=CuS\downarrow+4NH_3\uparrow$ 或 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}+S^{2-}+4H_2O=\!=\!=CuS\downarrow+4NH_3\cdot H_2O$。

(5)"转化"时生成 $(BiO)_2CO_3$ 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 $2BiOCl+2NH_4HCO_3=\!=\!=(BiO)_2CO_3+2NH_4Cl+CO_2\uparrow+H_2O$。

## 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$[Au(CN)_2]^-$从而浸出

(3)作还原剂，将$[Au(CN)_2]^-$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$[Au(CN)_2]^-$从而浸出。

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

**例 2**　(1)ab

(2)$2Bi_2S_3+9O_2\overset{高温}{=\!=\!=}2Bi_2O_3+6SO_2$

(3)抑制金属离子水解

(4)$SiO_2$

(5)$Mn_2O_3+6H^++2Cl^-=\!=\!=2Mn^{2+}+Cl_2\uparrow+3H_2O$

(6)将$Fe^{3+}$转化为$Fe^{2+}$

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

(2)$Bi_2S_3$在空气中单独焙烧生成$Bi_2O_3$，根据原子守恒可知还应生成$SO_2$，结合得失电子守恒，反应的化学方程式为$2Bi_2S_3+9O_2\overset{高温}{=\!=\!=}2Bi_2O_3+6SO_2$。

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

(6)由已知信息③知，调 pH=2.6 时，$Fe^{3+}$会水解生成$Fe(OH)_3$沉淀，但$Fe^{2+}$还没开始沉淀，故要将$Fe^{3+}$转化为$Fe^{2+}$，在调 pH 后获得含$FeCl_2$的滤液，为了不引入新的杂质，加入 Bi 作还原剂。

**【对点演练】**

**1.**　(1)90 ℃　4　钙镁离子的残留量较高

(2)反萃取时发生反应$MnR_2+2H^+\rightleftharpoons2HR+Mn^{2+}$，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 mol·$L^{-1}$

**[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$MnR_2+2H^+\rightleftharpoons2HR+Mn^{2+}$，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$K_{sp}(CoC_2O_4)=6.3\times10^{-8}$，当$Co^{2+}$沉淀完全，$c(C_2O_4^{2-})=\dfrac{K_{sp}(CoC_2O_4)}{c(Co^{2+})}=\dfrac{6.3\times10^{-8}}{1\times10^{-5}}$ mol·$L^{-1}$=$6.3\times10^{-3}$mol·$L^{-1}$，根据$K_{a1}(H_2C_2O_4)\times K_{a2}(H_2C_2O_4)=5.9\times10^{-2}\times6.4\times10^{-5}=3.776\times10^{-6}=\dfrac{c(H^+)c(HC_2O_4^-)}{c(H_2C_2O_4)}\times\dfrac{c(H^+)c(C_2O_4^{2-})}{c(HC_2O_4^-)}=\dfrac{c^2(H^+)c(C_2O_4^{2-})}{c(H_2C_2O_4)}$，将$c(H^+)=1.0\times10^{-2}$ mol·$L^{-1}$和$c(C_2O_4^{2-})=6.3\times10^{-3}$ mol·$L^{-1}$代入可解得$c(H_2C_2O_4)\approx0.167$ mol·$L^{-1}$。

**2.**　(1)O>C>H　高　甲酸分子间存在氢键，而甲醛分子间没有氢键　(2)提供$Cl^-$作为配位体(或其他合理答案)　$Pd+2H^++H_2O_2+4Cl^-=\!=\!=PdCl_4^{2-}+2H_2O$　(3)温度高于 80 ℃时，浸取率降低，其原因是$H_2O_2$分解，盐酸挥发(或其他合理答案)　(4)边通入 HCl 边加热浓缩(只写蒸发浓缩也可)　冷却结晶　(5)B

**[解析]** 钯催化剂加入甲酸还原，然后加入过氧化氢和盐酸进行酸浸，铁、铜转化为氯化铁、氯化铜，同时过滤除去$\alpha$-$Al_2O_3$，浸出液中含$PdCl_4^{2-}$，然后加入 RCl，进行离子交换，除去铁离子、铜离子，流出液中含氢离子、铜离子、铁离子；加稀盐酸洗脱，使$PdCl_4^{2-}$重新进入溶液，加氨气、盐酸沉钯，再用$N_2H_2\cdot H_2O$还原得到海绵钯。(1)甲酸中有 C、H、O 三种元素，电负性：O>C>H，甲酸的沸点比甲醛的高，通过观察两者结构可以知道，主要原因是甲酸分子间存在氢键，而甲醛分子间没有氢键。(2)“酸浸”过程中盐酸的主要作用是在$H_2O_2$将 Pd 氧化后，提供$Cl^-$作为配位体，Pd 转化得到$PdCl_4^{2-}$，离子方程式为$Pd+2H^++H_2O_2+4Cl^-=\!=\!=PdCl_4^{2-}+2H_2O$。(3)“酸浸”过程中，溶液里含有$H_2O_2$、盐酸，两者一个易分解，一个易挥发，所以温度高于 80 ℃时，浸取率降低，其原因是$H_2O_2$分解，盐酸挥发(或其他合理答案)。(4)滤液经一系列操作可以得到$CuCl_2\cdot2H_2O$固体，可见可以通过通入 HCl 并蒸发，增大$CuCl_2$的浓度，即边通入 HCl 边加热浓缩(只写蒸发浓缩也可)，下一步就是冷却结晶。(5)“洗脱”时使用的洗脱液不能引入新的杂质离子，浸出液和沉钯都加入盐酸，所以应选盐酸进行洗脱。

## 难点 3　工艺流程中产品的分离提纯和检验

**【真题示例】**

**例 1** (1)铁或 Fe $[FeCl_4]^-$

(2)高 NaCl

(3)3.2 $4.0\times10^{-7}$

**[解析]** (1)由已知,浸取液中,Ga(Ⅲ)和 Fe(Ⅲ)以 $[MCl_m]^{(m-3)-}$($m=0\sim4$)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 $[FeCl_4]^-$ 的微粒形式通过 LAEM,故要加入铝片还原 $[FeCl_4]^-$,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 $[GaCl_4]^-$ 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 $pK_a(HF)=3.2$ 可得 $K_a(HF)=\dfrac{c(H^+)c(F^-)}{c(HF)}=10^{-3.2}$,为了使溶液中 $c(F^-)>c(HF)$,则 $c(H^+)=\dfrac{c(HF)}{c(F^-)}\times10^{-3.2}\ mol\cdot L^{-1}<10^{-3.2}\ mol\cdot L^{-1}$,故 pH 至少应大于 3.2,有利于 $[AlF_6]^{3-}$ 配离子及 $Na_3[AlF_6]$ 晶体的生成。若"结晶"后溶液中 $c(Na^+)=0.10\ mol\cdot L^{-1}$,根据 $Na_3[AlF_6]$(冰晶石)的 $K_{sp}$ 为 $4.0\times10^{-10}$,$[AlF_6]^{3-}$ 浓度为 $\dfrac{K_{sp}}{c^3(Na^+)}=\dfrac{4.0\times10^{-10}}{0.1^3}\ mol\cdot L^{-1}=4.0\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$。

**例 2** (1)$1.6\times10^{-4}$ 不能

(2)$Fe(OH)_3$

(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 $c(Zn^{2+})$ 和 $c(Co^{2+})$ 均为 $0.10\ mol\cdot L^{-1}$,向其中加入 $Na_2S$ 至 $Zn^{2+}$ 沉淀完全,此时溶液中 $c(S^{2-})=\dfrac{2.5\times10^{-22}}{10^{-5}}\ mol\cdot L^{-1}=2.5\times10^{-17}\ mol\cdot L^{-1}$,则 $c(Co^{2+})=\dfrac{4.0\times10^{-21}}{2.5\times10^{-17}}\ mol\cdot L^{-1}=1.6\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}\ll0.10\ mol\cdot L^{-1}$,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,$S_2O_8^{2-}$ 同时将 $Fe^{2+}$ 氧化为 $Fe^{3+}$,"沉淀"步骤中用 NaOH 调 pH=4,$Fe^{3+}$ 可以完全沉淀为 $Fe(OH)_3$,因此,分离出的滤渣是 $Fe(OH)_3$。

(3)根据题中给出的信息,"沉钴"后的滤液的 pH=5.0~5.5,溶液中有 Zn 元素以 $Zn^{2+}$ 形式存在,由图可知,当 pH≥8.2 时,$c(Zn^{2+})\leqslant10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$,完全沉淀;当 pH≥12 氢氧化锌会溶解转化为 $[Zn(OH)_4]^{2-}$,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。

**【对点演练】**

**1.** (1)$2Al+6H_2O+2OH^-=\!=\!=2[Al(OH)_4]^-+3H_2\uparrow$ 作还原剂,将+3 价钴还原为+2 价钴

(2)过滤 分液漏斗、烧杯

(3)5.5 (4)A

(5)$Na_2CO_3$ 的滴速过快或浓度太大,会使溶液碱性增强而产生 $Co(OH)_2$

**[解析]** 含钴废料(主要成分为 $Co_3O_4$,还含有少量的铝箔、$LiCoO_2$ 等杂质)经过第一步"碱浸"操作,废料中的铝箔溶解转化为 $Na[Al(OH)_4]$(滤液①)而被除去,钴渣①主要含 $Co_3O_4$ 和 $LiCoO_2$,根据第(4)问题干信息,知后续萃取的是 $Co^{2+}$,说明经过酸溶之后,Co 元素转化为 $Co^{2+}$,即在"酸溶"步骤中 Co 元素被还原,故 $H_2O_2$ 此时作还原剂,经过操作①得到滤液②,说明操作①为过滤操作,所得滤液②中主要含 $CoSO_4$ 和 $Li_2SO_4$,经过萃取、分液操作(操作②)实现两者分离,有机相中为 $CoR_2$,根据(4)问的萃取原理,可向有机相中加入硫酸,进行反萃取,实现 Co 元素从有机相转移到水相,最后经过沉钴操作获得 $CoCO_3$。(1)加入 NaOH 溶液碱浸时发生反应的离子方程式为 $2Al+6H_2O+2OH^-=\!=\!=2[Al(OH)_4]^-+3H_2\uparrow$,由分析知,$H_2O_2$ 的作用为还原剂,将+3 价钴还原为+2 价钴。(2)根据分析可知操作①的名称为过滤,操作②为萃取、分液操作,所用玻璃仪器有分液漏斗、烧杯。(3)萃取时,确保 $Co^{2+}$ 萃取率高,但 $Li^+$ 萃取率要低,结合图像知,最佳 pH 为 5.5 左右。(4)$Co^{2+}$ 萃取的反应原理如下:$Co^{2+}+2HR(有机层)\rightleftharpoons CoR_2+2H^+$,反萃取即使萃取平衡逆向移动,根据平衡移动原理,在不引入新杂质的情况下可加入 $H_2SO_4$,使平衡逆向移动,从而达到反萃取的目的。(5)"沉钴"时 $Na_2CO_3$ 的滴速过快或浓度太大,都会导致产品不纯,原因为若 $Na_2CO_3$ 的滴速过快或浓度太大,会使溶液碱性增强而产生 $Co(OH)_2$ 杂质。

**2.** (1)$2Fe(OH)_3+4H^++SO_3^{2-}=\!=\!=2Fe^{2+}+SO_4^{2-}+5H_2O$

(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 $Co(OH)_3$、$Ni(OH)_3$、$Fe(OH)_3$ 以及少量的钙、镁等杂质,通过酸浸使 $Co(OH)_3$、$Ni(OH)_3$、$Fe(OH)_3$ 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,$Fe(OH)_3$ 和亚硫酸钠发生氧化还原反应,离子方程式为 $2Fe(OH)_3+4H^++SO_3^{2-}=\!=\!=2Fe^{2+}+SO_4^{2-}+5H_2O$。(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)ds　$3d^{10}4s^1$

(2)$Cu_2Se+4H_2O_2+4H^+=\!=\!=2Cu^{2+}+H_2SeO_3+5H_2O$

(3)①使银元素转化为 AgCl 沉淀　②0.5

(4)0.05

**[解析]** 铜阳极泥(含有 Au、$Ag_2Se$、$Cu_2Se$、$PbSO_4$ 等)加入 $H_2O_2$、$H_2SO_4$、NaCl 进行“氧化酸浸”，由题中信息可知，“滤液 1”中含有 $Cu^{2+}$ 和 $H_2SeO_3$，“滤渣 1”中含有 Au、AgCl、$PbSO_4$；“滤渣 1”中加入 $NaClO_3$、$H_2SO_4$、NaCl，将 Au 转化为 $Na[AuCl_4]$除去，“滤液 2”中含有 $Na[AuCl_4]$，“滤渣 2”中含有 AgCl、$PbSO_4$；在“滤渣 2”中加入 $Na_2SO_3$，将 AgCl 转化为 $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ 和 $[Ag(SO_3)_3]^{5-}$，过滤除去 $PbSO_4$，“滤液 3”含有 $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ 和 $[Ag(SO_3)_3]^{5-}$；“滤液 3”中加入 $Na_2S_2O_4$，将 Ag 元素还原为 Ag 单质，$Na_2S_2O_4$ 转化为 $Na_2SO_3$，“滤液 4”中溶质主要为 $Na_2SO_3$，可循环到“银转化”工序。

(1)Cu 的原子序数为 29，位于第四周期第ⅠB族，位于 ds 区，其基态原子的价电子排布式为 $3d^{10}4s^1$。

(2)“滤液 1”中含有 $Cu^{2+}$ 和 $H_2SeO_3$，“氧化酸浸”时 $Cu_2Se$ 与 $H_2O_2$、$H_2SO_4$ 发生氧化还原反应，生成 $CuSO_4$、$H_2SeO_3$ 和 $H_2O$，反应的离子方程式为 $Cu_2Se+4H_2O_2+4H^+=\!=\!=2Cu^{2+}+H_2SeO_3+5H_2O$。

(3)①在“氧化酸浸”工序中，加入适量 NaCl 的原因是使银元素转化为 AgCl 沉淀；

②由信息②可知 $AgCl(s)+Cl^-(aq)\rightleftharpoons[AgCl_2]^-(aq)$，在“除金”工序溶液中，若 $Cl^-$ 加入过多，AgCl 则会转化为 $[AgCl_2]^-$，由信息①可知，当某离子的浓度低于 $1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$ 时，可忽略该离子的存在，为了不让 AgCl 溶解，则令 $c([AgCl_2]^-)=1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，由 $K=\dfrac{c([AgCl_2]^-)}{c(Cl^-)}=2.0\times10^{-5}$，可得 $c(Cl^-)=0.5\ mol\cdot L^{-1}$，即 $Cl^-$ 浓度不能超过 $0.5\ mol\cdot L^{-1}$。

(4)在“银转化”体系中，$[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ 和 $[Ag(SO_3)_3]^{5-}$ 浓度之和为 $0.075\ mol\cdot L^{-1}$，溶液中存在平衡关系：$[Ag(SO_3)_2]^{3-}+SO_3^{2-}\rightleftharpoons[Ag(SO_3)_3]^{5-}$，当 $c(SO_3^{2-})=0.5\ mol\cdot L^{-1}$ 时，此时 $c([Ag(SO_3)_2]^{3-})=c([Ag(SO_3)_3]^{5-})=0.037\ 5\ mol\cdot L^{-1}$，则该反应的平衡常数 $K=\dfrac{c([Ag(SO_3)_3]^{5-})}{c([Ag(SO_3)_2]^{3-})\cdot c(SO_3^{2-})}=\dfrac{0.037\ 5}{0.037\ 5\times0.5}=2$，当 $c(SO_3^{2-})=1\ mol\cdot L^{-1}$ 时，$K=\dfrac{c([Ag(SO_3)_3]^{5-})}{c([Ag(SO_3)_2]^{3-})\times c(SO_3^{2-})}=\dfrac{c([Ag(SO_3)_3]^{5-})}{[0.075\ mol\cdot L^{-1}-c([Ag(SO_3)_3]^{5-})]\times1}=2$，解得此时 $c([Ag(SO_3)_3]^{5-})=0.05\ mol\cdot L^{-1}$。

**【核心素养提升】**

**1.** (1)$[Ar]3d^{10}4s^2$　16

(2)ZnO、$ZnCO_3$、$Zn(OH)_2$ 或 $ZnCO_3\cdot2Zn(OH)_2\cdot2H_2O$ 等(任选一种即可)　$1\ mol\cdot L^{-1}$

(3)$2MnO_4^-+3Mn^{2+}+2H_2O=\!=\!=5MnO_2\downarrow+4H^+$

(4)$Ni^{2+}$、$Cd^{2+}$

(5)$3Zn^{2+}+3CO_3^{2-}+2H_2O=\!=\!=ZnCO_3\cdot2Zn(OH)_2\downarrow+2CO_2\uparrow$

**[解析]** “溶浸”后的溶液中金属离子主要有 $Zn^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Ni^{2+}$，加入 $KMnO_4$ 能将 $Fe^{2+}$ 氧化为 $Fe(OH)_3$、$Mn^{2+}$ 氧化为 $MnO_2$，滤渣 2 的成分为 $Fe(OH)_3$、$MnO_2$，由于氧化性顺序：$Ni^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}$，可加入还原剂 Zn 单质将 Ni、Cd 置换出来，滤渣 3 为 Ni、Cd，滤液为 $ZnSO_4$ 溶液，加入 $Na_2CO_3$ 溶液反应的化学方程式为 $3ZnSO_4+3Na_2CO_3+2H_2O=\!=\!=ZnCO_3\cdot2Zn(OH)_2\downarrow+3Na_2SO_4+2CO_2\uparrow$，高温灼烧固体得到 ZnO。

(1)Zn 为 30 号元素，核外电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$，简化的电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^2$；$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 中 $Zn^{2+}$ 配位数为 4，配体与中心离子间形成 4 个配位键，每个配体中有 3 个 σ 键，故 1 mol $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 中含有 16 mol σ 键。

(2)为了不引入其他杂质离子且能消耗氢离子，“调 pH”时可加入 ZnO、$ZnCO_3$、$Zn(OH)_2$ 等；根据表中数据，$0.1\ mol\cdot L^{-1}$ 的 $Zn^{2+}$ 产生沉淀时 pH 为 6.0，可得出 $K_{sp}[Zn(OH)_2]=0.1\times(10^{-8})^2=10^{-17}$，则 pH 为 5.5 时锌离子的最大浓度为 $c=\dfrac{10^{-17}}{(10^{-8.5})^2}\ mol\cdot L^{-1}=1\ mol\cdot L^{-1}$。

(3)已知弱酸性溶液中 $KMnO_4$ 能将 $Mn^{2+}$ 氧化生成 $MnO_2$，“氧化除杂”中发生 Mn 元素的归中反应，离子方程式为 $2MnO_4^-+3Mn^{2+}+2H_2O=\!=\!=5MnO_2\downarrow+4H^+$。

(4)分析可知，“还原除杂”中由于氧化性顺序：$Ni^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}$，可加入还原剂 Zn 粉将 Ni、Cd 置换出来，除去离子为 $Ni^{2+}$、$Cd^{2+}$。

(5)滤液的主要成分为 $ZnSO_4$，加入 $Na_2CO_3$ 溶液，$ZnSO_4$ 与 $Na_2CO_3$ 发生反应生成 $ZnCO_3\cdot2Zn(OH)_2$ 沉淀，离子方程式为 $3Zn^{2+}+3CO_3^{2-}+2H_2O=\!=\!=ZnCO_3\cdot2Zn(OH)_2\downarrow+2CO_2\uparrow$。

**2.** (1)$Na_2TiO_3+4H^+=\!=\!=2Na^++TiO^{2+}+2H_2O$

(2)$Al(OH)_3$、$H_2SiO_3$

(3)$H_2SO_4$

(4)10　$B_2O_3$ 高温下蒸气压大，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 $NH_3\cdot H_2O$ 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 $TiO^{2+}$：$Na_2TiO_3+4H^+=\!=\!=2Na^++TiO^{2+}+2H_2O$。

(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 $TiO_2+5C+B_2O_3 \xlongequal{} TiB_2+5CO\uparrow$，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 $NH_3\cdot H_2O$ 的程度大，两因素均使沉钒率降低。

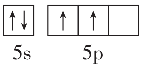
# 专题三　物质结构与性质

## 基础小专题 12　核外电子排布　电离能与电负性

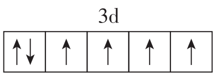
### 角度一　核外电子排布

**【经典真题·明考向】**

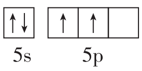
**例 1**　(1)四　ⅦB　Cr

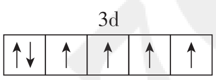
(2) 

(3)$3d^9$

(4) 

**[解析]** (1)Mn 的原子序数为 25，位于元素周期表第四周期ⅦB 族；基态 Mn 原子的电子排布式为$[Ar]3d^54s^2$，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$[Ar]3d^54s^1$，有 6 个未成对电子。

(2)Sn 位于元素周期表的第 5 周期第ⅣA 族，其基态原子的价层电子排布为 $5s^25p^2$，所以其基态原子最外层轨道表示式为  。

(4)基态 $Fe^{2+}$ 的 3d 电子轨道表示式为  。

**例 2**　(1)AB

(2)①2∶1(或 1∶2)　②B

**[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 $1s^22s^22p^63s^23p^6$ 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$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$，C 项错误；基态 Fe 原子的价层电子排布为 $3d^64s^2$，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 $1s^22s^22p^63s^23p^4$，价层电子轨道表示式为 ，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。$[Cu(NH_3)_2]Cl$ 中，$Cu^+$ 的价层电子排布为 $3d^{10}$，不含未成对电子；$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 中 $Cu^{2+}$ 的价层电子排布为 $3d^9$，含未成对电子；$[Zn(NH_3)_4]SO_4$ 和 $Na_2[Zn(OH)_4]$ 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$[Cu(NH_3)_4]SO_4$，B 正确。

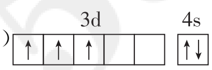
**【最新模拟·精准练】**

**1.** (1)第五周期第ⅥB 族

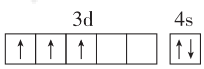
(2)p　(3)第四周期第ⅣB 族　(4)15

**[解析]** (1)基态 Mo 原子的价层电子排布为 $4d^55s^1$，则 Mo 在元素周期表中的位置为第五周期第ⅥB 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 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$，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。

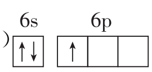
**2.** (1)  　(2)D　(3)$4s^24p^4$

**[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 $3d^34s^2$，其价层电子的轨道表示式为

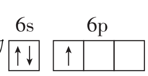
 。

(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ⅥA 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 $4s^24p^4$。

**3.** (1)6　(2)$3d^5$　(3)2　(4) 

**[解析]** (1)钼元素的原子序数为 42，电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^55s^1$，故未成对电子数为 6。

(3)基态铬原子价层电子排布为 $3d^54s^1$，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($_{81}$Tl)与铝同主族，即 Tl 位于第六周期第ⅢA 族，故基态 Tl 原子的价层电子轨道表示式为  。

### 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 O＞N＞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 $P^{3-}$＞$S^{2-}$＞$Cl^-$，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ⅤA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Ge＜Se＜As，C正确；Cr是24号元素，基态$Cr^{2+}$的简化电子排布式为[Ar]$3d^4$，D正确。

**例2** A **[解析]** 钇原子序数比Fe大13，为39号元素，为元素周期表的第五周期第ⅢB族，A正确；钙原子核外电子排布为$1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$，基态Ca原子的核外电子填充在10个轨道中，B错误；同一主族随原子序数变大，原子半径变大，第一电离能变小；同一周期随着原子序数变大，第一电离能呈增大趋势，5种元素中，Ca的第一电离能比Fe小，C错误；同周期从左到右，金属性减弱，非金属性变强，元素的电负性变大；同主族由上而下，金属性增强，非金属性逐渐减弱，元素电负性减弱；5种元素中，电负性最大的是O，D错误。

**例3** (1)$3d^64s^2$ 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$3d^64s^2$。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.** B **[解析]** 依据元素周期表中元素的相对位置，第一电离能：Ca＜Fe，A错误；Si、P同周期，且P在Si的右边，故电负性：P＞Si，B正确；Fe和Mn都属于d区元素，C错误；基态时O和Mg的价层电子排布分别为$2s^22p^4$、$3s^2$，它们的单电子数分别为2、0，D错误。

**2.** (1)4∶1 哑铃

(2)F＞P＞Li 基态P原子的价层电子排布为$3s^23p^3$，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]$3s^23p^3$，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：$_{15}$P＜$_{14}$Si的原因为基态P原子的价层电子排布为$3s^23p^3$，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 ②N＞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13 化学键 配位键和配合物

**【经典真题·明考向】**

**例1** (1)bd (2)abd (3)11∶3

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

**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.** A **【解析】**由晶胞结构图，Ba位于晶胞体心，与其距离最近的是处于棱心的O且所有O到Ba的距离都相等，故Ba的配位数为12，Ti处于晶胞顶角，位于O形成的正八面体空隙中，故Ti的配位数为6，A正确；$[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$是阴离子，与阳离子$Ba^{2+}$之间是离子键，$[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$中没有离子键，氢键不属于化学键，B错误；中心Ti离子连接5个原子，不是$sp^3$杂化，C错误；两个草酸根离子和中心钛离子分别通过螯合作用形成两个配位键，故1 mol $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$通过螯合作用形成的配位键有4 mol，D错误。

**2.** (1)$N_2O$存在两个大π键($\Pi_3^4$)，$NO_2$中只有一个大π键($\Pi_3^4$)，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N═N═O，中心N原子采取sp杂化，$N_2O$中存在2个$\Pi_3^4$大π键；$NO_2$是V形分子，且存在$\Pi_3^4$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($\Pi_3^4$)，$NO_2$中只有一个大π键($\Pi_3^4$)，$N_2O$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$S_2O_3^{2-}$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14 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** B **【解析】**HCl是共价化合物，其电子式为H∶$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}$∶，HCl的形成过程可表示为H·+·$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}$∶⟶H∶$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}$∶，故A错误；$NH_4ClO_4$中$NH_4^+$的中心N原子上的孤电子对数为$\frac{1}{2}\times(5-1-4\times1)=0$，价层电子对数为4，$ClO_4^-$的中心Cl原子上的孤电子对数为$\frac{1}{2}\times(7+1-4\times2)=0$，价层电子对数为4，则二者的VSEPR模型和空间结构均为正四面体形，故B正确；$C_{60}$、石墨、金刚石中碳原子的杂化方式分别为$sp^2$、$sp^2$、$sp^3$，共有2种杂化方式，故C错误；液氨汽化时吸收热量，可作制冷剂，干冰易升华，升华时吸收热量，也可作制冷剂，$NH_3$分子间作用力为氢键和范德华力，$CO_2$分子间仅存在范德华力，故D错误。

**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B<C<N，故B正确；由所给分子结构可知，P分子式为$C_{24}H_{12}$，Q分子式为$B_{12}N_{12}H_{12}$，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 $\left[\begin{array}{c}CH_3\\|\\Si\\|\\H\end{array}\right]_n$，含C、Si、H三种元素，其电负性大小：C>H>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$2+\frac{4-2\times1}{2}=3$，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$4+\frac{4-4\times1}{2}=4$，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$\Pi_5^6$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】**$NH_3$中心原子价层电子对数为$3+\frac{1}{2}\times(5-1\times3)=3+1=4$，其价层电子对互斥模型为四面体形，故A错误；$NO_3^-$中心原子价层电子对数为$3+\frac{1}{2}\times(5+1-2\times3)=3+0=3$，其空间结构为平面三角形，故B正确；配位键为σ键，因此每个$[Ag(NH_3)_2]^+$中有8个σ键，故C错误；$(CH_3)_2NNH_2$中C有四个价键，没有孤对电子，其杂化方式为$sp^3$，N有三个价键，还有1个孤电子对，其杂化方式为$sp^3$，故D错误。

**2.** B **【解析】**$SO(NH_2)_2$、$NH_3$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 $\begin{array}{c}O\\\|\\S\\/\quad\backslash\\Cl\quad Cl\end{array}$，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。

**3.** C **[解析]** $P_4O_{10}$结构中含有P—O、P═O，既有σ键，又有π键，A错误；同周期元素从左到右第一电离能有增大的趋势，但P元素原子3p能级处于半充满状态，第一电离能高于同周期相邻元素，故基态原子第一电离能为Cl>P>S，B错误；$PCl_3$中P原子的价层电子对数为$3+\frac{1}{2}\times(5-3\times1)=4$，VSEPR模型为四面体形，C正确；$PCl_3$分子中磷原子价层电子对数为4，所以磷原子采取$sp^3$杂化，$POCl_3$的中心P原子上没有孤电子对，所以磷原子采取$sp^3$杂化类型，杂化类型相同，D错误。

## 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：$NH_3<NO_3^-$，A项错误；$NH_2OH$为分子晶体，$[NH_3OH]Cl$为离子晶体，故熔点：$NH_2OH<[NH_3OH]Cl$，B项错误；由题目信息可知，25 ℃下，$K_b(NH_3\cdot H_2O)>K_b(NH_2OH)$，故$NH_2OH$的碱性比$NH_3\cdot H_2O$弱，同浓度的水溶液中，$[NH_3OH]^+$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：$[NH_3OH]Cl<NH_4Cl$，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：O—H…O>N—H…N，D项正确。

**例2** (1)> $Ga(CH_3)_3$中Ga为$sp^2$杂化，为平面结构，而$Ga(CH_3)_3(Et_2O)$中Ga为$sp^3$杂化，为四面体结构

(2)$sp^2$ > $ClO_2$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：$Ga(CH_3)_3>Ga(CH_3)_3(Et_2O)$，其原因是$Ga(CH_3)_3$中Ga为$sp^2$杂化，为平面结构，而$Ga(CH_3)_3(Et_2O)$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$\Pi_3^5$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：$ClO_2^-<IO_3^-<BrO_4^-$，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$1s^22s^22p^5$，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]** $NH_2—NH_2$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；$NH_2—NH_2$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，$NH_2—NH_2$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) $SiH_4>PH_3>H_2S$ 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)sp $sp^2$ >

(3)$sp^3$ < 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：$SiH_4>PH_3>H_2S$。(2)$N_2O$的结构式为N═N═O，中心N原子采取sp杂化，$N_2O$中存在2个$\Pi_3^4$大π键；$NO_2$是V形分子，且存在$\Pi_3^4$大π键，则$NO_2$中N原子采取$sp^2$杂化，

N—N—O 键角大于 O—N—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 S—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 F—S—F 键角<硫酰氯($SO_2Cl_2$)中的 Cl—S—Cl 键角;原因是 F 的电负性大于 Cl,S—F 成键电子对间的斥力小。

## 基础小专题 15　简单晶体结构分析及性质

**【经典真题·明考向】**

**例 1**　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 $2LiH + C + N_2 \xlongequal{高温} Li_2CN_2 + H_2$ 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 $2+\frac{1}{2}\times(4+2-2\times3)=2$,可知 $CN_2^{2-}$ 为直线形分子,故 D 错误。

**例 2**　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,$(+1)\times\frac{1}{3}+(+3)\times y+(+4)\times1+(-2)\times3=0$,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。

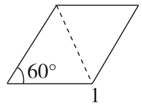
**例 3**　(1)体心　12

(2)2　2∶1　bc

**[解析]** (1)由 $CoCl_2$ 可制备 $Al_xCoO_y$ 晶体,其立方晶胞如题图。$x$、$y$ 为整数,根据图中信息 Co、Al 都只有一个原子,而氧(白色)原子有 3 个,Al 与 O 最小间距大于 Co 与 O 最小间距,则 Al 在顶角,因此 Co 在晶胞中的位置为体心;晶体中一个 Al 周围与其最近的 O 原子,以顶角 Al 分析,面心的氧原子一个横截面有 4 个,三个横截面共 12 个,因此晶体中一个 Al 周围与其最近的 O 的个数为 12。

(2)由俯视图可知,俯视图处于顶角位置的 S 位于晶胞图棱上,且该位置的 S 实际存在形式为 $S_2^{2-}$,则 $S_2^{2-}$ 的个数为 $\frac{16\times\frac{1}{4}}{2}=2$;俯视图处于内部的 S 位于晶胞图的体内,且该位置的 S 实际存在形式为 $S^{2-}$,则 $S^{2-}$ 的个数为 2,因此晶胞中 S 的总价态为 $2\times(-2)+2\times(-2)=-8$;由俯视图和晶胞图可知 Cu 位于晶胞内部,则晶胞中 Cu 的总个数为 6,设 $Cu^+$ 的个数为 $x$,$Cu^{2+}$ 的个数为 $y$,则 $x+y=6$,$x\times(+1)+y\times(+2)=+8$,联立两式解得 $x=4$,$y=2$,故 $N(Cu^+)$∶$N(Cu^{2+})=2$∶1;晶体中微粒间作用力有离子键及共价键。

**【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 $4s^24p^1$、$2s^22p^3$,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。

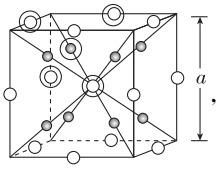
**3.** C　**[解析]** 去插层过程中 Cs 元素均转化为 CsI,故 A 正确;根据均摊原则,N 晶胞中含有 V 原子数为 $8\times\frac{1}{4}+4\times\frac{1}{2}=4$、Se 原子数为 $8\times\frac{1}{4}+2=4$、O 原子数为 $8\times\frac{1}{8}+1=2$,N 的化学式为 $V_2Se_2O$,故 B 正确;N 中 V 原子位于 Se 原子围成的正方形中心,故 C 错误;根据图示,观察 M 的结构,与 Cs 原子最临近的 Se 原子有 8 个,故 D 正确。

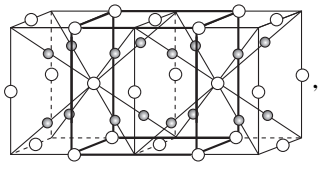
## 能力小专题 16　晶胞计算

**【经典真题·明考向】**

**例 1**　C　**[解析]** 根据晶胞结构可知,K 个数为 $8\times\frac{1}{8}=1$,Ca 个数为 1,B 个数为 $12\times\frac{1}{2}=6$,C 个数为 $12\times\frac{1}{2}=6$,故该晶体最简化学式为 $KCaB_6C_6$,A 正确;根据晶胞结构可知,$Ca^{2+}$ 位于晶胞体心,$K^+$ 位于顶角,则晶体中与 $K^+$ 最近且距离相等的 $Ca^{2+}$ 有 8 个,B 正确;根据晶胞结构可知,晶胞中 B 和 C 原子

构成 6 个四边形和 8 个六边形，共 14 个面，C 错误；根据选项 A 分析可知，晶胞质量为 $\frac{217}{N_A}$ g，晶胞体积为 $a^3\times10^{-30}$ cm$^3$，则其密度为 $\frac{2.17\times10^{32}}{a^3\cdot N_A}$ g·cm$^{-3}$，D 正确。

**例 2** B **【解析】** 由均摊法得，结构 1 中含有 Co 的数目为 $4+4\times\frac{1}{8}=4.5$，含有 S 的数目为 $1+12\times\frac{1}{4}=4$，Co 与 S 的原子个数比为 9∶8，因此结构 1 钴硫化物的化学式为 $Co_9S_8$，故 A 正确；由图可知，晶胞 2 中 S 与 S 的最短距离为面对角线的一半，晶胞边长为 $a$，即 S 与 S 的最短距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$，故 B 错误；如图： 

晶胞2，以图中画圈的 Li 为例，与其最近的 S 共 4 个，故 C 正确；当 2 个晶胞 2 放在一起时，如图：  ，中间部分就是晶胞 3，晶胞 2 和晶胞 3 表示同一晶体，故 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，故该铋氟化物的化学式为 $BiF_3$，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 $\sqrt{(1-\frac{1}{4})^2+(\frac{1}{2}-\frac{1}{4})^2+(\frac{1}{2}-\frac{3}{4})^2}\times a$ pm$=\frac{\sqrt{11}}{4}a$ 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 $(a\text{ pm})^3=a^3\times10^{-30}$ cm$^3$，则晶体密度为 $\rho=\frac{m}{V}=\frac{4\times(209+19\times3)}{N_A\times a^3\times10^{-30}}$ g·cm$^{-3}=\frac{1064}{N_A\times a^3\times10^{-30}}$ g·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 $\frac{1}{2}a$ pm，其与体内氟离子的距离为 $\sqrt{(\frac{1}{4}a\text{ pm})^2\times3}=\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm$<\frac{1}{2}a$ 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。

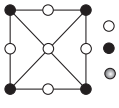
**例 4** (1)2∶1∶1　$8a^3$

(2)①4　②$\frac{v_2}{4v_1}$

**【解析】** (1)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 $8\times\frac{1}{8}\times8=8$，粒子个数最简比 Co∶Ga∶Ni=2∶1∶1，晶胞棱长为 $2a$ nm，故晶胞的体积为 $8a^3$ nm$^3$。(2)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 $\frac{2M}{N_Av_1}:\frac{8M}{N_Av_2}=\frac{v_2}{4v_1}$。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** D **【解析】** 由晶胞结构可知，Cu 位于晶胞的顶角和面心，则与每个 Cu 原子紧邻的 Cu 原子有 12 个，A 正确；由晶胞结构可知，Cu 原子与 Br 原子的最小核间距离为体对角线的 $\frac{1}{4}$，为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm，B 正确；该晶胞中含有 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$ 个 Cu，4 个 Br，则晶胞的密度为 $d$ g·cm$^{-3}=\frac{4\times64+4\times80}{N_A(a\times10^{-10})^3}$ g·cm$^{-3}$，解得 $N_A=\frac{5.76\times10^{32}}{da^3}$，C 正确；已知 M 点的原子坐标为(0,0,0)，由晶胞结构可知，N 点的原子坐标为 $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$，D 错误。

**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 $2a$ pm，晶胞参数为 $\sqrt{2}a$ pm，氧离子与铬离子间的最短距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ pm，B 错误；该晶胞沿 $z$ 轴方向的投影图应为 

，C 错误；根据均摊法，氧离子有 $6\times\frac{1}{2}=3$ 个，铬离子有 1 个，钙离子有 $8\times\frac{1}{8}=1$ 个，故可推得化学式为 $CaCrO_3$，晶胞参数为 $\sqrt{2}a$ pm，晶胞体积$=(\sqrt{2}a\times10^{-10})^3$ cm$^3$，根据 $\rho=\frac{m}{V}$，晶体密度为 $\frac{40+52+16\times3}{N_A(\sqrt{2}a\times10^{-10})^3}$ g·cm$^{-3}=\frac{140}{(\sqrt{2}a\times10^{-10})^3N_A}$ g·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

18764589740

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 $a$ cm，则 $\rho\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}=\frac{4\times147}{a^3N_A}\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，$a=\sqrt[3]{\frac{588}{\rho N_A}}$，晶胞面对角线长度$=\sqrt{2}a$ cm，则 As 原子与 As 原子之间的最短距离$=\frac{\sqrt{2}}{2}a\ \text{cm}=\frac{\sqrt{2}}{2}\times\sqrt[3]{\frac{588}{\rho N_A}}\ \text{cm}=\frac{\sqrt{2}}{2}\times\sqrt[3]{\frac{588}{\rho N_A}}\times10^7\ \text{nm}$，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$=\frac{16\pi r^3\rho N_A}{3\times588}\times100\%$，D 正确。

## 能力小专题 17　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ⅡA 族和ⅤA 族元素的第一电离能都比左右相邻元素的高，由于配合物 $Y_3[Z(WX)_6]_2$ 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 $3d^64s^2$，则 Z 为 Fe 元素，$Y_3[Z(WX)_6]_2$ 为 $Mg_3[Fe(CN)_6]_2$。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 $3+\frac{5-3\times1}{2}=4$，则 N 原子轨道杂化类型为 $sp^3$，B 正确；Y 的氢氧化物是 $Mg(OH)_2$，其属于中强碱且难溶于水，$Mg(OH)_2$ 悬浊液中存在沉淀溶解平衡：$Mg(OH)_2(s)\rightleftharpoons Mg^{2+}(aq)+2OH^-(aq)$，NaCl 为强酸强碱盐，其水溶液呈中性，$Mg(OH)_2$ 难溶于 NaCl 溶液，由于 $NH_4Cl$ 电离产生的 $NH_4^+$ 可以消耗 $OH^-$，促进 $Mg(OH)_2$ 溶解，因此 $Mg(OH)_2$ 可以溶于 $NH_4Cl$ 溶液，C 正确；$Mg_3[Fe(CN)_6]_2$ 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**　A　**【解析】** E 在地壳中含量最多，则 E 为氧元素，X 的基态原子价层电子排布式为 $ns^{n-1}$，则 X 为 Li 或 Mg，5 种主族元素在每个短周期均有分布，且仅有 Y 和 M 同族，而 Y 的基态原子价层 p 轨道半充满，则 Y 和 M 可能为 N 或 P，可确定 Z 为氢元素，则 X 为镁元素，X 与 M 同周期，则 M 为磷元素、Y 为氮元素。元素电负性：O＞N＞H，A 正确；氨、水分子间都存在氢键，故沸点高，且常温下 $H_2O$ 为液态，$NH_3$ 为气态，所以氢化物沸点：$H_2O>NH_3>PH_3$，B 错误；同周期自左向右第一电离能呈增大趋势，但第ⅡA 族、第ⅤA 族元素第一电离能大于其相邻元素，所以 N＞O＞Mg，C 错误；$NH_3$ 的中心原子的价层电子对数为 3＋1＝4，有一个孤电子对，空间结构为三角锥形，$NO_3^-$ 的中心原子的价层电子对数为 3＋0＝3，没有孤电子对，$NO_3^-$ 空间结构为平面三角形，D 错误。

**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：$WZ_3<XZ_3$，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 $2s^22p^3$，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ⅡA 族大于第ⅢA 族，第ⅤA 族大于第ⅥA 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.** C　**【解析】** Z 基态原子的电子占据 7 个原子轨道，则 Z 为 Al 元素；Y 的价层电子数是 Z 价层电子数的 2 倍，结合原子序数大小可知，Y 为 O 元素；X 原子最外层电子数是电子层数的 2 倍，最外层电子数不超过 8，结合 X 原子序数，可判断 X 电子层数为 2，则 X 为 C 元素；元素 M、W、X、Y、Z 分别位于 3 个短周期，则 M 位于第一周期，与 W 可形成化合物 WM，则 M 为 H 元素，W 为 Li 元素。电子层结构相同，原子序数越大，离子半径越小，则离子半径：$O^{2-}>Al^{3+}>Li^+$，故 A 错误；同周期从左到右，主族元素电负性逐渐增强，同主族从上到下，元素电负性逐渐减弱，则元素电负性：O＞C＞Al，故 B 错误；$XY_2$ 分子为 $CO_2$ 分子，中心原子 C 的价层电子对数为 $2+\frac{1}{2}\times$

$(4-2\times2)=2$，无孤电子对，空间结构为直线形，故C正确；WM为LiH，属于离子化合物，故D错误。

**3.** D **【解析】** R位于第四周期且基态原子有4个未成对电子，则R是Fe，结合题目其他信息可以判断出X、Y、Z、W分别为H、N、O、S元素。同周期从左到右，元素的第一电离能呈增大趋势，第ⅡA族与第ⅤA族元素的第一电离能比同周期相邻元素的第一电离能大，同主族元素从上到下，第一电离能逐渐减小，即R<W<Z<Y，A正确；常温下水为液态，氨为气态，硫化氢分子之间无氢键，则简单氢化物的沸点：Z>Y>W，B正确；该化合物为离子化合物，根据“相似相溶”规律判断其难溶于$CCl_4$，C正确；N和S元素最高价含氧酸根离子分别为$NO_3^-$和$SO_4^{2-}$，$NO_3^-$中N为$sp^2$杂化，键角为120°，$SO_4^{2-}$中S为$sp^3$杂化，键角约为109.5°，D错误。

## 能力小专题18　结合结构式进行“位—构—性”推断

**【经典真题·明考向】**

**例1** 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：$NH_3>PH_3$，故A错误；W为C元素、Z为N元素，由于非金属性：C<N，因此最高价氧化物的水化物的酸性：$H_2CO_3<HNO_3$，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：C<O<N，故C错误；$NO_3^-$的中心原子价层电子对数为$3+\frac{5+1-3\times2}{2}=3$，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$3+\frac{4+2-3\times2}{2}=3$，无孤电子对，为平面三角形，故D正确。

**例2** 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S>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O>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K>S，D正确。

**例3** C **【解析】** Y、X、Q、Z为原子序数依次增大的短周期元素，其中$XY_4^+$具有正四面体空间结构，应为$NH_4^+$，故Y为H，X为N；由$Z_2Q_7^{4-}$结构可知，Q可形成2个共价键，有4个Q均形成1个共价键且该阴离子带4个单位的负电荷，则Q为第ⅥA族的元素，Z可形成5个共价键，则Z为第ⅤA族的元素，故Q为O，Z为P。$NH_3$和$NH_4^+$的中心原子都是$sp^3$杂化，但是$NH_3$的中心N原子有一个孤电子对，$NH_4^+$的中心N原子上无孤电子对，孤电子对对成键电子对的排斥作用大于成键电子对之间的排斥作用，$NH_3$是三角锥形结构，而$NH_4^+$是正四面体结构，故键角：$NH_3<NH_4^+$，A错误；X、Q、Z分别为N、O、P，简单氢化物的沸点顺序为$H_2O>NH_3>PH_3$，B错误；同主族元素从上到下第一电离能减小，同周期从左到右第一电离能总体呈增大的趋势，但第ⅡA族、第ⅤA族反常，故第一电离能：N>O>Mn，C正确；Z的最高价氧化物对应的水化物为$H_3PO_4$，X的最高价氧化物对应的水化物为$HNO_3$，前者为中强酸而后者为强酸，D错误。

**例4** 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：O>S，故简单氢化物的稳定性：Z(O)>Q(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：Y(N)>X(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：X(C)=Q(S)，C错误；主族元素中H原子半径最小，故原子半径：Z(O)>W(H)，D错误。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** D **【解析】** X、Y、Z、M是短周期主族元素，且原子半径依次增大，结合阴离子结构特点，Z形成5个共价键，Z为P，Y形成4个共价键，Y为C，X能形成2个共价键，X为O，M以+1价离子形式存在，M为Na。$Na^+$有两个电子层，$P^{3-}$有三个电子层，一般电子层数越多，简单离子半径越大，则简单离子半径：$P^{3-}>Na^+$，A正确；X为O，基态O原子核外电子占据1s、2s、2p三个能级，有3种能量不同的电子，B正确；Y为C，最高价氧化物对应的水化物为$H_2CO_3$，Z为P，最高价氧化物对应的水化物为$H_3PO_4$，碳酸酸性弱于磷酸，C正确；Z的简单氢化物分子为$PH_3$，中心P原子的价层电子对数为4，其VSEPR模型为四面体形，D错误。

**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$H_2O>NH_3$，而$H_2S$不能形成氢键，则简单氢化物的沸点：$H_2O>NH_3>H_2S$，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】** X、Y、Z、R、Q是原子序数依次增大的短周期主族元素，其中基态X原子的最高能层中含有一个空轨道，且X形成4个共价键、原子序数最小，则X为C；同周期主族元素中只有两种元素的第一电离能大于Z，Z形成2个共价键，Z为O，则Y为N；Q形成6个共价键，为S；R形成1个共价键且原子序数小于硫，则R为F。电子层数越多，离子半径越大，电子层结构相同时，核电荷数越大，离子半径越小，离子半径：$S^{2-}>N^{3-}>O^{2-}>F^-$，A正确；四者均为分子晶体，且水、HF形成分子间氢键沸点升高，水形成氢键数目更多，沸点最高，HF沸点次之，硫化氢相对分子质量大于甲烷，故甲烷沸点最低，简单氢化物的沸点：$H_2O>HF>H_2S>CH_4$，B正确；该阴离子中根据成键情况可知，碳、氮、氧、氟原子的价层孤电子对数分别为0、2、2、3，C错误；同周期从左到右，元素金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强，电负性逐渐增强，同主族由上而下，元素金属性逐渐增强，非金属性逐渐减弱，电负性逐渐减弱，电负性：F>O>S，D正确。

## 能力小专题19　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】** 电负性F>Cl，F的吸电子能力大于Cl，导致$CF_3COOH$中O—H的极性大于$CCl_3COOH$中O—H的极性，故酸性：$CF_3COOH>CCl_3COOH$，陈述Ⅰ不正确，A不符合题意；冠醚能识别碱金属离子，并且随环的大小不同而适配不同的碱金属离子，形成超分子，某冠醚与$Li^+$能形成超分子，与$K^+$则不能，这与$Li^+$、$K^+$的离子半径不同有关，陈述Ⅰ与陈述Ⅱ均正确，且具有因果关系，B符合题意；由氨制硝酸过程中，$NH_3$作还原剂，体现了$NH_3$的还原性，陈述Ⅱ不正确，C不符合题意；苯酚与甲醛反应，可合成酚醛树脂，该反应是缩聚反应，陈述Ⅱ不正确，D不符合题意。

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

**例3** （1） 中含有N—H，可以形成分子间氢键，从而使其沸点升高

（2）FDCA形成的分子间氢键更多

**【解析】** （1）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。（2）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。

**【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：$CH_4>SiH_4$，非金属性：C>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：$r(F^-)<r(Cl^-)<r(Br^-)<r(I^-)$，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：$TiCl_4<TiBr_4<TiI_4$，故熔点：$TiCl_4<TiBr_4<TiI_4$

## 能力小专题 20　新型化学电源

### 角度一　一次电池

**【经典真题·明考向】**

**例 1**　D　**【解析】**钢铁外壳镶嵌了锌块，由于金属活动性 Zn＞Fe，即锌块为负极，钢铁为正极，形成原电池，Zn 失去电子，发生还原反应，$Zn-2e^-=\!=\!=Zn^{2+}$，从而保护钢铁，延缓其腐蚀。由于金属活动性 Zn＞Fe，钢铁外壳为正极，锌块为负极，故 A 错误；Zn 失去电子，发生还原反应，$Zn-2e^-=\!=\!=Zn^{2+}$，镶嵌的锌块会被逐渐消耗，需根据腐蚀情况进行维护和更换，不能永久使用，故 B 错误，D 正确；由分析得，该方法为牺牲阳极法，故 C 错误。

**例 2**　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 $O_2+4H^++4e^-=\!=\!=2H_2O$，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 $Ag-e^-+Cl^-=\!=\!=AgCl$，可知最多去除 2 mol $Cl^-$，D 错误。

**例 3**　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 $Li-e^-=\!=\!=Li^+$，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 $O_2+2H_2O+4e^-=\!=\!=4OH^-$，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】**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；若混合有机溶剂用浓 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 $Li-e^-=\!=\!=Li^+$，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。

**2.**　D　**【解析】**氧气在反应中得到电子发生还原反应，则参比电极作正极，氧气得电子转化为 $O^{2-}$，负极 $O^{2-}$ 失电子生成氧气，电子由负极经外电路流向正极，氧离子向负极定向移动，熔融金属氧化物可用于传递 $O^{2-}$，A 正确；电流由正极经外电路流向负极，故工作时，电流由参比电极经外电路流向测量电极，B 正确；由工作原理知，负极氧离子失去电子发生氧化反应会不断生成氧气，混合气体中氧气浓度增大，故用初期读数计算所得空气中氧气含量更准确，C 正确；两极氧气浓度差越大，两极电势差越大，则相同压强下，电势差越大，空气中氧气含量越低，D 错误。

### 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 $2C_6H_{12}O_6+O_2=\!=\!=2C_6H_{12}O_7$，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 $C_6H_{12}O_6$ 参加反应时转移 2 mol 电子，18 mg $C_6H_{12}O_6$ 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 b→a，D 正确。

**例 2**　C　**【解析】**碱性环境下，甲醇燃料电池总反应为 $2CH_3OH+3O_2+4KOH=\!=\!=2K_2CO_3+6H_2O$；$N_2H_4$-$O_2$ 清洁燃料电池总反应为 $N_2H_4+O_2=\!=\!=N_2+2H_2O$；偏二甲肼[$(CH_3)_2NNH_2$]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 $(CH_3)_2NNH_2+4O_2+4KOH=\!=\!=2K_2CO_3+N_2+6H_2O$。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，$N_2H_4$-$O_2$ 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 $m$ g，则甲醇、$N_2H_4$ 和 $(CH_3)_2NNH_2$ 放电量(物质的量表达式)分别是 $\frac{m\ \text{g}}{32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times6$、$\frac{m\ \text{g}}{32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times4$、$\frac{m\ \text{g}}{60\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times16$，通过比较可知 $(CH_3)_2NNH_2$ 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 $CH_3COO^-+8e^-+2H_2O=\!=\!=2CO_2\uparrow+7H^+$，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 $2NO_3^-+12H^++10e^-=\!=\!=N_2\uparrow+6H_2O$，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 $O_2+4e^-+4H^+=\!=\!=2H_2O$。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 $CH_3COO^-+8e^-+2H_2O=\!=\!=2CO_2\uparrow+7H^+$，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。

**2.** D **【解析】** 由总反应 $CH_4+2O_2=\!=\!=CO_2+2H_2O$ 和图示可知 b 极为原电池正极，发生还原反应：$O_2+4e^-+4H^+=\!=\!=2H_2O$，a 极为原电池负极，发生氧化反应：$CH_4-8e^-+2H_2O=\!=\!=CO_2+8H^+$，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。

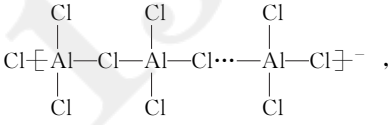
### 角度三　二次(充电)电池

**【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 | $Mg-2e^-=\!=\!=Mg^{2+}$ |
| | 充电 | $Mg^{2+}+2e^-=\!=\!=Mg$ |
| 多孔碳纳米管电极 | 放电 | $Mg^{2+}+2CO_2+2e^-=\!=\!=MgC_2O_4$ |
| | 充电 | $MgC_2O_4-2e^-=\!=\!=Mg^{2+}+2CO_2\uparrow$ |

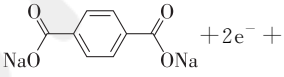
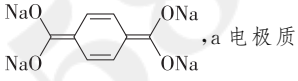
根据以上分析，放电时正极反应式为 $Mg^{2+}+2CO_2+2e^-=\!=\!=MgC_2O_4$、负极反应式为 $Mg-2e^-=\!=\!=Mg^{2+}$，将放电时正、负电极反应式相加，可得放电时电池总反应：$Mg+2CO_2=\!=\!=MgC_2O_4$，故 A 正确；充电时，多孔碳纳米管是阳极，与电源正极连接，故 B 正确；充电时，Mg 电极为阴极，电子从电源负极经外电路流向 Mg 电极，同时 $Mg^{2+}$ 向阴极迁移，故 C 错误；根据放电时的总反应可知，每转移 2 mol 电子，有 2 mol $CO_2$ 参与反应，因此每转移 1 mol 电子，理论上可转化 1 mol $CO_2$，故 D 正确。

**例 2** D **【解析】** 放电时 Al 失去电子生成 $Al^{3+}$，铝作负极，硫单质得到电子，钨丝作正极，充电时铝作阴极，钨丝作阳极。$Al_nCl_{3n+1}^-$ 的结构为  ，所以含 $4n$ 个 Al—Cl 键，同时连接 2 个 Al 原子的 Cl 原子有 $(n-1)$ 个，A、B 正确；由总反应可知充电时，再生 1 mol Al 单质需由铝离子得到电子生成，所以至少转移 3 mol 电子，C 正确；由总反应可知放电时间越长，负极铝失去电子生成的铝离子越多，所以负极附近 $n$ 值大的 $Al_nCl_{3n+1}^-$ 浓度越高，D 错误。

**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 $PbSO_4+2Fe^{2+}=\!=\!=Pb+SO_4^{2-}+2Fe^{3+}$，D 错误。

**【最新模拟 · 精准练】**

**1.** 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 $PTO+4e^-+4H^+=\!=\!=PTO\text{—}4H$，D 正确。

**2.** 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 $Na_xC-xe^-=\!=\!=C+xNa^+$，C 错误；a 电极为正极，电极反应式为  $+2e^-+2Na^+=\!=\!=$  ，a 电极质量增加 51.75 g 时，参与反应的 $n(Na^+)=\dfrac{51.75\ g}{23\ g\cdot mol^{-1}}=2.25\ mol$，转移 2.25 mol 电子，充入电量为 $\dfrac{2.25\times6.02\times10^{23}\times1.60\times10^{-19}}{3.6}\ mAh=6.02\times10^4\ mAh$，D 正确。

## 能力小专题 21　电解原理的应用

### 角度一　电解原理的应用

**【经典真题 · 明考向】**

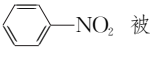
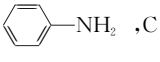
**例 1** C **【解析】** 该新型电解池基于氯碱工艺，可用于湿法冶铁，左侧电极为阴极，发生还原反应，$Fe_2O_3$ 在碱性条件下转化为 Fe，电极反应为 $Fe_2O_3+6e^-+3H_2O=\!=\!=2Fe+6OH^-$；右侧溶液为饱和食盐水，右侧电极为阳极，$Cl^-$ 放电产生氯气，电极反应为 $2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$；中间为阳离子交换膜，$Na^+$ 由阳极向阴极移动。由分析可知，阳极反应为 $2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$，A 正确；阴极反应为 $Fe_2O_3+6e^-+3H_2O=\!=\!=2Fe+6OH^-$，消耗水产生 $OH^-$，阴极区溶液中 $OH^-$ 浓度逐渐升高，B 正确；理论上每消耗 1 mol $Fe_2O_3$，转移 6 mol 电子，产生 3 mol $Cl_2$，同时有 6 mol $Na^+$ 由阳极室转移至阴极室，则阳极室溶液减少 $3\ mol\times71\ g\cdot mol^{-1}+6\ mol\times23\ g\cdot mol^{-1}=351\ g$，C 错误；理论上每消耗 1 mol $Fe_2O_3$，转移 6 mol 电子，有 6 mol $Na^+$ 由阳极室转移至阴极室，阴极室物质最多增加 $6\ mol\times23\ g\cdot mol^{-1}=138\ g$，D 正确。

**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

$2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$；Pt电极作阳极，$C_3N_8H_4$失去电子生成$C_6N_{16}^{4-}$，电极反应为$2C_3N_8H_4+8OH^--4e^-=\!=\!=C_6N_{16}^{4-}+8H_2O$，同时，Pt电极还伴随少量$O_2$生成，电极反应为$4OH^--4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$。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；$C_3N_8H_4$在阳极失去电子生成$C_6N_{16}^{4-}$，电解质溶液为KOH水溶液，电极反应为$2C_3N_8H_4+8OH^--4e^-=\!=\!=C_6N_{16}^{4-}+8H_2O$，B正确；电解过程中发生的主要反应为$2C_3N_8H_4+4OH^-=\!=\!=C_6N_{16}^{4-}+4H_2O+2H_2\uparrow$，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 $K_4C_6N_{16}$，但Pt电极伴随少量$O_2$生成，发生电极反应：$4OH^--4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$，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$K_4C_6N_{16}$小于0.5 mol，D错误。

**例3** 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$2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$，阳极反应为$4OH^--4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$，电解池总反应为$2H_2O\xlongequal{电解}2H_2\uparrow+O_2\uparrow$，据此解答。b电极为阴极，发生还原反应，b电极反应式为$2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$，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$4OH^--4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$，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$x$ mol·$h^{-1}$，则补水的速率也应是$x$ mol·$h^{-1}$，故D错误。

**【最新模拟·精准练】**

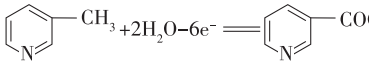
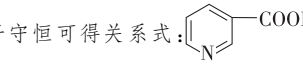
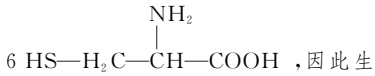
**1.** B **[解析]** 电解池是将电能转化为化学能的装置，太阳能电池将太阳能转化为电能，可为电解池供电，A正确；氢离子左移，说明电极A为阴极，电极B为阳极，电极A的电势比电极B的低，B错误；电极A上  被还原为  ，C正确；电极B上的电极反应为$CH_3OH+H_2O-4e^-=\!=\!=HCOOH+4H^+$，转移2 mol电子时，B极上生成0.5 mol HCOOH，D正确。

**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$4OH^--4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$，则a极为阳极，b极为阴极，发生还原反应，电极反应为$2H^++O_2+2e^-=\!=\!=H_2O_2$，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$O_2+2e^-+2H^+=\!=\!=H_2O_2$，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$H_2O_2+WO_4^{2-}=\!=\!=WO_5^{2-}+H_2O$，$M+WO_5^{2-}=\!=\!=N+WO_4^{2-}$，反应中阴极区产生$H_2O$，即反应后$c(WO_4^{2-})$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]** 由信息大电流催化电解$KNO_3$溶液制氨可知，在电极a处$KNO_3$放电生成$NH_3$，发生还原反应，故电极a为阴极，电极反应式为$NO_3^-+8e^-+7H_2O=\!=\!=NH_3\cdot H_2O+9OH^-$，电极b为阳极，电极反应式为$4OH^--4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+2H_2O$，“卯榫”结构的双极膜中的$H^+$移向电极a，$OH^-$移向电极b。由分析中阴、阳极电极反应式可知，电解总反应为$KNO_3+3H_2O=\!=\!=NH_3\cdot H_2O+2O_2\uparrow+KOH$，故A正确；每生成1 mol $NH_3\cdot H_2O$，阴极得8 mol $e^-$，同时双极膜处有8 mol $H^+$进入阴极室，即有8 mol的$H_2O$解离，故B错误；电解过程中，阳极室每消耗4 mol $OH^-$，同时有4 mol $OH^-$通过双极膜进入阳极室，KOH的物质的量不因反应而改变，故C正确；相比于平面结构双极膜，“卯榫”结构具有更大的膜面积，有利于$H_2O$被催化解离成$H^+$和$OH^-$，可提高氨生成速率，故D正确。

**例2** D **[解析]** 该装置是电解池，电极b上3-甲基吡啶转化为烟酸过程中“加氧少氢”，发生氧化反应，则b为阳极，a为阴极，A正确；电解池中阳离子移向阴极，则$H^+$移向a电极，B正确；电极b上3-甲基吡啶转化为烟酸过程中发生氧化反应，在酸性介质中电极反应式为  $+2H_2O-6e^-=\!=\!=$$+6H^+$，C正确；根据得失电子守恒可得关系式：  $\sim6e^-\sim$  ，因此生成6 mol半胱氨酸的同时生成1 mol烟酸，D错误。

**【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$2NH_3-6e^-+6OH^-=\!=\!=N_2+6H_2O$；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$2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$；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$2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$，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$2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+$

$2OH^-$，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 $2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$，阳极反应式为 $NH_4^+ + 3Cl^- - 6e^- = NCl_3 + 4H^+$，二氧化氯发生器中发生的反应为 $NCl_3 + 6NaClO_2 + 3H_2O = 6ClO_2\uparrow + NH_3\uparrow + 3NaCl + 3NaOH$，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 22　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**　B **【解析】** 一定条件下，增大 $H_2O(g)$ 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 $H_2O(g)$，反应物浓度大，平衡正向移动，两次平衡的正反应速率：$v_{b正} > v_{c正}$，故 B 错误；由图像可知，$x$ 一定时，温度升高，$CH_4$ 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。

**例 2**　C **【解析】** 从图示可以看出，平衡时升高温度，氢气的物质的量减小，则平衡正向移动，说明该反应的正反应是吸热反应，即 $\Delta H > 0$，故 A 错误；从图示可以看出，氢气平衡时的物质的量小于 1 mol，由方程式及反应物的量有关系式 $n(H_2O) + n(H_2) = 4$ mol，则此时 $n(H_2O) > 3$ mol，而 a 曲线表示的是物质的量接近 1 mol，故 B 错误；容器容积固定，向容器中充入惰性气体，没有改变各物质的浓度，平衡不移动，故 C 正确；$BaSO_4$ 是固体，向平衡体系中加入 $BaSO_4$，不能改变其浓度，因此平衡不移动，氢气的转化率不变，故 D 错误。

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

| | 2X(g) | + Y(g) ⇌ | Z(g) |
|---|---|---|---|
| 起始/mol | 2 | 1 | 0 |
| 转化/mol | $2x$ | $x$ | $x$ |
| 平衡/mol | $2-2x$ | $1-x$ | $x$ |

则有 $[(2-2x)+(1-x)+x]$ mol $< \frac{3}{2}$ mol，解得 $x > 0.75$，则 a 点化学平衡常数 $K = \frac{c(Z)}{c^2(X)\cdot c(Y)} = \frac{x}{(2-2x)^2(1-x)} > \frac{0.75}{0.5^2\times 0.25} = 12$，C 正确；甲容器达到平衡时温度高，所以达到平衡的正、逆反应速率比乙容器的快，即 $v_{a正} > v_{b正}$，D 错误。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** 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 $c(Br_2)$，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，$c(Br_2)$ 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 $v(CH_3COCH_3) = v(Br_2) = \frac{0.001\ mol\cdot L^{-1}}{200\ s} = 5\times 10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$，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。

**2.** B **【解析】** $t_3$ 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；$t_1$ 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；$t_2 \sim t_3$ min 内平均反应速率 $v(VO^{2+}) = \frac{1}{2}v(H^+) = \frac{c_3 - c_2}{2(t_3 - t_2)}\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，D 错误。

**3.** D **【解析】** 由热化学方程式可知，随着平衡总压的增大，平衡正向移动，产物物质的量分数增大，则曲线 a 表示 $x(H_2O)$ 随压强的变化情况，A 正确；其他条件不变，及时分离出水蒸气，有利于平衡正向移动，温度不变，平衡常数不变，B 正确；曲线 b 表示 $H_2(g)$ 的物质的量分数随压强的变化，曲线 c 表示 $CO_2(g)$ 的物质的量分数随压强的变化，假设 Q 点时，转化的 $CO_2$ 的物质的量是 $a$ mol，列出“三段式”：

$$3H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + H_2O(g)$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 起始/mol | 3 | 1 | 0 | 0 |
| 转化/mol | $3a$ | $a$ | $a$ | $a$ |
| 平衡/mol | $3-3a$ | $1-a$ | $a$ | $a$ |

Q点平衡时$H_2O(g)$、$H_2(g)$物质的量分数相等，即二者物质的量相等，可得$3-3a=a$，$a=0.75$，则Q点$CO_2$的转化率为$\frac{0.75\ mol}{1\ mol}\times100\%=75\%$，C正确；该反应为气体分子数减小的反应，若起始压强为$10^6$ Pa，将容器改为恒容容器，则随着反应进行，压强减小，平衡逆向移动，水的含量减小，即平衡时水的物质的量分数小于$x_1$，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】**由表可知，相同温度下，乙烷在发生转化时，乙烯的选择性大于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 mol×9.0%=0.18 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 mol×80%=0.144 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$v(C_2H_4)=\frac{\frac{0.144\ mol}{10\ L}}{5\ min}=2.88\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，B正确；其他条件不变，平衡后及时移除$H_2O(g)$，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$\left[\frac{n(C_2H_6)}{n(CO_2)}\right]$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**　D　**【解析】**由表知0～2 min内$c(W)$减少$0.16\ mol\cdot L^{-1}-0.080\ mol\cdot L^{-1}=0.080\ mol\cdot L^{-1}$，若不考虑反应②③，则生成$\Delta c(X)=2|\Delta c(W)|=0.160\ mol\cdot L^{-1}$，但一部分X转化为Z，造成$\Delta c(X)<0.160\ mol\cdot L^{-1}$，则$v(X)<\frac{0.160\ mol\cdot L^{-1}}{2\ min}=0.080\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，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$v_3=v_2$，$k_3c(Z)=k_2c^2(X)$，若$k_2=k_3$，则平衡时$c(Z)=c^2(X)$，故C错误；反应③的活化能大于反应②，$\Delta H$=正反应活化能−逆反应活化能，则$4X(g)\rightleftharpoons2Z(g)\quad\Delta H<0$，该反应是放热反应，升高温度，平衡逆向移动，则平衡时$c(Z)$减小，故D正确。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** D　**【解析】**反应达到平衡时，各物质的浓度不再发生改变，当$c(C_2H_6)=c(C_2H_4)$时，不能说明乙烷、乙烯的浓度不再发生改变，则反应不一定达到平衡状态，A错误；反应②为慢反应，则总反应的反应速率取决于反应②，提高$c(C_2H_6)$对反应②的影响小，而提高$c(CO_2)$可以加快反应②的速率，进而提高主反应的反应速率，因此相比于提高$c(C_2H_6)$，提高$c(CO_2)$对主反应速率影响更大，B错误；根据反应历程可知，反应①与②相加可得$C_2H_6(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons C_2H_4(g)+CO(g)+H_2O(g)$，因此化学平衡常数为$K=\frac{c(C_2H_4)c(CO)c(H_2O)}{c(C_2H_6)c(CO_2)}=\frac{c(C_2H_4)c(H_2)}{c(C_2H_6)}\times\frac{c(CO)c(H_2O)}{c(CO_2)c(H_2)}=K_1K_2$，C错误；反应①与②相加可得主反应，根据盖斯定律，$\Delta H_1=\Delta H-\Delta H_2=+(177-42)\ kJ\cdot mol^{-1}=+135\ kJ\cdot mol^{-1}$，D正确。

**2.** D　**【解析】**方程式Ⅱ−Ⅰ得热化学方程式$3H_2(g)+CO(g)\rightleftharpoons CH_4(g)+H_2O(g)\quad\Delta H_3=\Delta H_2-\Delta H_1=(-165.0-41.1)\ kJ\cdot mol^{-1}=-206.1\ kJ\cdot mol^{-1}$，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$n(CO)$增大、$c(CH_4)$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 ℃达平衡时$n(H_2)=1.2\ mol$，消耗$n(H_2)=(2-1.2)\ mol=0.8\ mol$，$n(CO)=n(CO_2)$，因为还发生反应Ⅱ、Ⅲ生成$CH_4$，所以生成$n(H_2O)<0.8\ mol$，反应Ⅰ的平衡常数$K=\frac{n(CO)\times n(H_2O)}{n(H_2)\times n(CO_2)}<\frac{0.8\ mol}{1.2\ mol}=\frac{2}{3}$，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，$n(CO)$保持不变，D正确。

**3.** C　**【解析】**由图可知，M的起始浓度为$0.5\ mol\cdot L^{-1}$，反应①的速率$v_1=k_1c^2(M)$，反应②的速率$v_2=k_2c^2(M)$，$k_1$、$k_2$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；①M+N⟹X+Z，②M+N⟹X+Y，则体系中始终有$c(Y)+c(Z)=|\Delta c(M)|$，0～30 min，$|\Delta c(M)|=0.5\ mol\cdot L^{-1}-0.3\ mol\cdot L^{-1}=0.2\ mol\cdot L^{-1}$，M的平均反应速率为$\frac{0.2\ mol\cdot L^{-1}}{30\ min}\approx6.7\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$，B错误；30 min时，$c(Z)=0.125\ mol\cdot L^{-1}$，则$c(Y)=0.2\ mol\cdot L^{-1}-0.125\ mol\cdot L^{-1}=0.075\ mol\cdot L^{-1}$，即反应开始后，体系中Y和Z的浓度之比为$0.075\ mol\cdot L^{-1}:0.125\ mol\cdot L^{-1}=3:5$，当反应能进行到底时，$c(Y)+c(Z)=0.5\ mol\cdot L^{-1}$，则$c(Z)=\frac{5}{3+5}\times0.5\ mol\cdot L^{-1}=0.312\ 5\ mol\cdot L^{-1}$，$c(Y)=\frac{3}{3+5}\times0.5\ mol\cdot L^{-1}=0.187\ 5\ mol\cdot L^{-1}$，反应结束时N转化为Y的转化率为$\frac{0.187\ 5\ mol\cdot L^{-1}}{0.5\ mol\cdot L^{-1}}\times100\%=37.5\%$，C正确；0～30 min，$v(Y):v(Z)=\Delta c(Y):\Delta c(Z)=3:5$，即$v(Y)<v(Z)$、$v_2<v_1$，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23　化学反应机理分析

**【经典真题·明考向】**

**例1**　A　**【解析】**提高反应温度，$\frac{c_{平}(S)}{c_{平}(T)}$增大，说明反应$S(g)\rightleftharpoons T(g)$的平衡逆向移动，即该反应为放热反应，$\frac{c_{平}(S)}{c_{平}(I)}$减

小，说明S生成中间产物Ⅰ的反应平衡正向移动，属于吸热反应，由此可排除C、D选项；加入催化剂，反应达到平衡所需时间大幅缩短，即反应的决速步骤的活化能下降，使得反应速率大幅加快，活化能大的步骤为决速步骤，符合条件的反应历程示意图为A。

**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R→M中使用Ⅰ活化能较小，反应速率较快，M→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** AcOH　KI

**【解析】** 由催化机理示意图可知，催化剂有AcOH和KI，催化剂先参与化学反应，后又生成。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** A **【解析】** 由图可知，反应历程有四个基元反应，活化能越大，反应越慢，最大活化能的步骤为决速步，决速步为$HCOO^*+5H^*=\!=\!=CH_3O^*+H_2O+H^*$，A正确；催化剂能改变反应的速率，不能决定反应是否自发进行，无Cu/ZnO/ZrO催化剂，二氧化碳加氢制甲醇依然能自发进行，B错误；该过程中存在极性键与非极性键的断裂以及极性键的形成，但无非极性键形成，C错误；产物中还有水生成，原子利用率不可能达到100%，D错误。

**2.** D **【解析】** HCOOH氧化生成$CO_2$，C元素化合价升高被氧化，为阳极产物之一，A正确；$PdFe_3N$作催化剂时，Fe容易吸附$OH^*$促进$CO^*$的除去，故催化剂活性：Pd<$PdFe_3N$，B正确；Pd作催化剂时，吸附$OH^*$需要克服较高的能垒，比$PdFe_3N$更难吸附OH，C正确；使用不同催化剂时，反应历程不同，焓变相同，故消耗相同甲酸时，总反应焓变：$\Delta H(Pd)=\Delta H(PdFe_3N)$，D错误。

**3.** $FeS_2$　$Fe_7S_8+CO=\!=\!=7FeS+COS$

**【解析】** 反应①为$FeS_2$反应生成$Fe_7S_8$和S；反应②为$Fe_7S_8$和CO反应生成FeS和COS，反应③为$SO_2$和COS反应生成$CO_2$和$^*S$，反应⑤为$Fe_7S_8$和$^*S$反应生成$FeS_2$，反应④为FeS和$^*S$反应生成$Fe_7S_8$。根据以上分析，$FeS_2$为催化剂，反应历程②的化学方程式为$Fe_7S_8+CO=\!=\!=7FeS+COS$。

## 能力小专题24　弱电解质的电离平衡

**【经典真题·明考向】**

**例1** C **【解析】** 根据电负性F>Cl>Br>I，$CH_2FCOOH$、$CH_2ClCOOH$、$CH_2BrCOOH$的酸性逐渐减弱，则酸性$CH_2ICOOH<CH_2BrCOOH$，A错误；电负性越大，对键合电子的吸引能力越强，电负性：F>Cl>Br，对键合电子的吸引能力强弱：F>Cl>Br，B错误；F是吸电子基团，F原子个数越多，吸电子能力越强，使得羧基中O—H极性增强，更易电离，酸性增强，则25 ℃时的$pK_a$大小：$CHF_2COOH<CH_2FCOOH$，C正确；根据$pK_a$知，相同浓度下酸性$CH_3COOH<CH_2ClCOOH$，酸性越强，其对应盐的水解程度越弱，碱性越弱，则相同浓度下碱性：$CH_2ClCOONa<CH_3COONa$，D错误。

**例2** (1)$4.0\times10^{-21}$

由变化曲线图可知，当$\frac{n(HA)}{n_0(KIn)}=1.0$时，$\frac{c_{平}(In^-)}{c_{平}(HIn)}=3.0$，设初始$c_0(KIn)=c_0\ mol\cdot L^{-1}$，则初始$c(HA)=c_0\ mol\cdot L^{-1}$，平衡时$In^-$和HA转化的物质的量浓度均为$x\ mol\cdot L^{-1}$，可列出三段式如下：

| | $In^-+HA\rightleftharpoons A^-+HIn$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| 起始浓度/(mol·L$^{-1}$) | $c_0$ | $c_0$ | 0 | 0 |
| 转化浓度/(mol·L$^{-1}$) | $x$ | $x$ | $x$ | $x$ |
| 平衡浓度/(mol·L$^{-1}$) | $c_0-x$ | $c_0-x$ | $x$ | $x$ |

由$\frac{c_{平}(In^-)}{c_{平}(HIn)}=3.0$，即$\frac{c_0-x}{x}=3.0$，解得$x=0.25c_0$，则该反应的平衡常数为$K_1=\frac{c(A^-)c(HIn)}{c(In^-)c(HA)}=\frac{c(A^-)c(HIn)c(H^+)}{c(In^-)c(HA)c(H^+)}=\frac{K_a(HA)}{K_a(HIn)}=\frac{K_a(HA)}{3.6\times10^{-20}}=\frac{0.25c_0\times0.25c_0}{0.75c_0\times0.75c_0}=\frac{1}{9}$，解得$K_a(HA)=4.0\times10^{-21}$。

(2)> >

**【解析】** (2)根据图像可知，当$\frac{n(HB)}{n_0(KIn)}=1.0$时，设平衡时$In^-$和HB转化的物质的量浓度均为$y\ mol\cdot L^{-1}$，可列出三段式如下：

| | $In^-+HB\rightleftharpoons B^-+HIn$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| 起始浓度/(mol·L$^{-1}$) | $c_0$ | $c_0$ | 0 | 0 |
| 转化浓度/(mol·L$^{-1}$) | $y$ | $y$ | $y$ | $y$ |
| 平衡浓度/(mol·L$^{-1}$) | $c_0-y$ | $c_0-y$ | $y$ | $y$ |

此时$\frac{c_{平}(In^-)}{c_{平}(HIn)}<1.0$，即$\frac{c_0-y}{y}<1.0$，则$y>0.5c_0$，则该反应的平衡常数$K_2=\frac{K_a(HB)}{K_a(HIn)}>\frac{0.5c_0\times0.5c_0}{0.5c_0\times0.5c_0}=1>K_1=\frac{K_a(HA)}{K_a(HIn)}$，则$K_a(HB)>K_a(HA)$，$K_a(HB)>K_a(HIn)$。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** D **【解析】** NaA、NaB溶液的pH还与浓度有关，相同浓度时NaB溶液的pH大于NaA溶液的pH，但选项中浓度未知，A项错误；pH相同的HA、HB溶液中$A^-$和$B^-$的浓度相同，加水稀释100倍时，酸性越弱pH变化越小，电离出的$H^+$浓度更大，由于HB的酸性更弱，电离程度更大，则溶液中$c(A^-)<c(B^-)$，B项错误；$\frac{K_a(HA)}{K_a(HB)}=\frac{c(A^-)\cdot c(HB)}{c(B^-)\cdot c(HA)}>1$，故$c(A^-)\cdot c(HB)>c(B^-)\cdot c(HA)$，C项错误；根据质子守恒，$c(OH^-)=$

$c(H^+)+c(HA)+c(HB)$，D 项正确。

**2.** D **[解析]** 根据 HX 和 HY 的电离常数可知，HX 的酸性强于 HY，pH 和体积均相同的两种溶液，HY 的浓度更大，加水稀释时，其 pH 增大速率较慢，因此曲线Ⅰ表示 HY，曲线Ⅱ表示 HX。曲线Ⅰ表示 HY，曲线Ⅱ表示 HX，且 HY 的初始浓度大于 HX，稀释相同倍数，HY 的浓度仍大于 HX，因此 b 点酸的总物质的量浓度大于 c 点酸的总物质的量浓度，A 错误；d 点相对于 c 点，加水体积更多，弱酸越稀释电离程度越大，因此电离程度 d>c，a 点两种溶液 pH 相等，则根据电荷守恒有 $c(X^-)=c(Y^-)=c(H^+)-c(OH^-)$，B 错误；d 点虽然 HX 的电离程度更大，但是 d 点溶液的体积更大，各种离子的浓度更低，导电能力 d<c，$K_a$ 只与温度有关，温度相同则 a、d 点 $K_a$ 相同，C 错误；c 点加水稀释变成 d 点，但是 $n(HX)+n(H^+)$（HX 电离的氢离子）始终为定值，两溶液分别与 NaOH 恰好中和后，消耗的 NaOH 物质的量相同，$n(Na^+)$ 相同，D 正确。

**3.** (1)5.0

(2)①3.00　33.00　②正　实验Ⅱ相较于实验Ⅰ，醋酸溶液稀释了 10 倍，而实验Ⅱ的 pH 增大值小于 1

(3)0.110 4

(4)向滴定后的混合液中加入 20.00 mL HAc 溶液

**[解析]** (1)溶液稀释过程中，溶质的物质的量不变，因此 250 mL×0.1 mol·$L^{-1}$=$V$×5 mol·$L^{-1}$，解得 $V$=5.0 mL。(2)①实验Ⅶ的溶液中 $n(NaAc):n(HAc)=3:4$，$V(HAc)$=4.00 mL，因此 $V(NaAc)$=3.00 mL，即 $a$=3.00，由实验Ⅰ可知，溶液最终的体积为 40.00 mL，因此 $V(H_2O)$=40.00 mL−4.00 mL−3.00 mL=33.00 mL，即 $b$=33.00。②实验Ⅰ所得溶液的 pH=2.86，实验Ⅱ的溶液中 $c(HAc)$ 为实验Ⅰ的 $\frac{1}{10}$，稀释过程中，若不考虑电离平衡移动，则实验Ⅱ所得溶液的 pH=2.86+1=3.86，但实际溶液的 pH=3.36<3.86，说明稀释过程中，溶液中 $n(H^+)$ 增大，即电离平衡正向移动。(3)(ⅰ)滴定过程中发生反应：HAc+NaOH ═══ NaAc+$H_2O$，由反应的化学方程式可知，滴定至终点时，$n(HAc)=n(NaOH)$，因此 22.08 mL×0.1 mol·$L^{-1}$=20.00 mL×$c(HAc)$，解得 $c(HAc)$=0.110 4 mol·$L^{-1}$。

(4)向 20.00 mL 的 HAc 溶液中加入 $V_1$ mL NaOH 溶液达到滴定终点，滴定终点的溶液中溶质为 NaAc，当 $\frac{n(NaAc)}{n(HAc)}=1$ 时，溶液中 $c(H^+)$ 的值等于 HAc 的 $K_a$，因此可再向溶液中加入 20.00 mL HAc 溶液，使溶液中 $n(NaAc)=n(HAc)$。

## 能力小专题 25　酸碱中和滴定及应用

**【经典真题·明考向】**

**例 1** D **[解析]** NaOH 溶液和 HCl、$CH_3COOH$ 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，$CH_3COOH$ 未发生反应，溶质成分为 NaCl 和 $CH_3COOH$；b 点时 NaOH 溶液反应掉一半的 $CH_3COOH$，溶质成分为 NaCl、$CH_3COOH$ 和 $CH_3COONa$；c 点时 NaOH 溶液与 $CH_3COOH$ 恰好完全反应，溶质成分为 NaCl、$CH_3COONa$；d 点时 NaOH 过量，溶质成分为 NaCl、$CH_3COONa$ 和 NaOH，据此解答。由分析可知，a 点时溶质成分为 NaCl 和 $CH_3COOH$，$c(CH_3COOH)$=0.010 0 mol·$L^{-1}$，$c(H^+)=10^{-3.38}$ mol·$L^{-1}$，$K_a(CH_3COOH)=\frac{c(H^+)\cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}\approx\frac{10^{-3.38}\times10^{-3.38}}{0.010\ 0}=10^{-4.76}$，故 A 正确；a 点溶液为等浓度的 NaCl 和 $CH_3COOH$ 混合溶液，存在元素守恒关系 $c(Na^+)=c(Cl^-)=c(CH_3COOH)+c(CH_3COO^-)$，故 B 正确；b 点溶液中含有 NaCl 及等浓度的 $CH_3COOH$ 和 $CH_3COONa$，由于 pH<7，溶液显酸性，说明 $CH_3COOH$ 的电离程度大于 $CH_3COO^-$ 的水解程度，则 $c(CH_3COOH)<c(CH_3COO^-)$，故 C 正确；c 点溶液中 $CH_3COO^-$ 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]** $NaHC_2O_4$ 溶液显酸性，被氢氧化钠溶液滴定到终点时生成显碱性的草酸钠溶液，为了减小实验误差要选用在碱性范围内变色的指示剂，因此，实验Ⅰ可选用酚酞作指示剂，指示反应终点，故 A 错误；实验Ⅰ中 $V(NaOH)$=10 mL 时，溶质是 $NaHC_2O_4$、$Na_2C_2O_4$ 且两者物质的量浓度相等，$K_{a2}=5.4\times10^{-5}>K_{h1}=\frac{1\times10^{-14}}{5.4\times10^{-5}}$，则草酸氢根离子的电离程度大于草酸根离子的水解程度，因此存在 $c(C_2O_4^{2-})>c(HC_2O_4^-)$，故 B 错误；实验Ⅱ中，由于开始滴加的氯化钙量较少而 $NaHC_2O_4$ 过量，因此该反应在初始阶段发生的是 $2HC_2O_4^-+Ca^{2+}$═══$CaC_2O_4\downarrow+H_2C_2O_4$，该反应的平衡常数为 $K=\frac{c(H_2C_2O_4)}{c(Ca^{2+})c^2(HC_2O_4^-)}=\frac{c(H_2C_2O_4)c(H^+)c(C_2O_4^{2-})}{c(Ca^{2+})c(C_2O_4^{2-})c^2(HC_2O_4^-)c(H^+)}=\frac{K_{a2}}{K_{a1}K_{sp}}=\frac{5.4\times10^{-5}}{5.4\times10^{-2}\times2.4\times10^{-9}}=\frac{1}{2.4}\times10^6\approx4.2\times10^5$，因为平衡常数很大，说明反应能够完全进行，当 $NaHC_2O_4$ 完全消耗后，$H_2C_2O_4$ 再和 $CaCl_2$ 发生反应 $H_2C_2O_4+Ca^{2+}$═══$CaC_2O_4\downarrow+2H^+$，该反应的平衡常数 $K=\frac{c^2(H^+)}{c(H_2C_2O_4)c(Ca^{2+})}=\frac{c(H^+)c(C_2O_4^{2-})c(H^+)c(HC_2O_4^-)}{c(HC_2O_4^-)c(H_2C_2O_4)c(Ca^{2+})c(C_2O_4^{2-})}=\frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{sp}}=\frac{5.4\times10^{-2}\times5.4\times10^{-5}}{2.4\times10^{-9}}=1.215\times10^3$，反应进行程度比较大，故 C 错误；实验Ⅱ中 $V(CaCl_2)$=80 mL 时，多余的 $Ca^{2+}$ 会促进第二个反应正向趋于完全，溶液中的钙离子浓度为 $c(Ca^{2+})=\frac{0.10\ mol\cdot L^{-1}\times(0.080\ L-0.020\ L)}{0.10\ L}=0.06$ mol·$L^{-1}$，溶液中 $c(C_2O_4^{2-})=\frac{K_{sp}(CaC_2O_4)}{c(Ca^{2+})}=\frac{2.4\times10^{-9}}{0.06}$ mol·

$L^{-1}=4.0\times10^{-8}$ mol·$L^{-1}$，故 D 正确。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** B **[解析]** a 点时溶液中溶质为 HCl 和 HA，且 $c(HCl)=c(HA)$，HA 是弱酸，氢离子抑制 HA 的电离，则 a 点时 $c(Cl^-)>c(HA)>c(A^-)$，A 错误；b 点时溶液总体积为 20 mL，$n(Cl^-)=0.01\ L\times0.1\ mol\cdot L^{-1}=0.001\ mol$，则 $c(Cl^-)=\frac{0.001\ mol}{0.02\ L}=0.05\ mol\cdot L^{-1}$，B 正确；c 点时溶液中的溶质为 NaCl 和 NaA，且 $c(NaCl)=c(NaA)$，则元素守恒关系为 $c(Na^+)=2c(A^-)+2c(HA)$，C 错误；由图可知，a→d 过程中溶液中的氢离子浓度逐渐减小，c 点恰好反应完全，溶液中溶质为 NaCl 和 NaA，则 c 点水的电离程度最大，d 点 NaOH 过量，但 d 点 $c(NaOH)<$a 点 $c(HCl)$，酸碱抑制水的电离，并且酸或碱的浓度越大，抑制作用越强，所以水的电离程度 c>b>d>a，D 错误。

**2.** C **[解析]** $A^{2-}$ 水解程度大于 $HA^-$，0.2 mol·$L^{-1}$ $Na_2A$ 溶液 pH 大于 0.1 mol·$L^{-1}$ NaHA 溶液，所以乙代表向 NaHA 溶液中滴加盐酸时 pH 变化曲线；相同物质的量的 $Na_2A$、NaHA 与盐酸反应放出 $H_2A$ 气体，NaHA 与盐酸反应快且消耗盐酸的体积小，所以丙代表向 NaHA 溶液中滴加盐酸时压强变化曲线，A 正确。0.2 mol·$L^{-1}$ $Na_2A$ 溶液 pH=12，则 $K_{h1}=\frac{10^{-2}\times10^{-2}}{0.2-10^{-2}}\approx5.26\times10^{-4}$，$K_{a2}(H_2A)=\frac{1\times10^{-14}}{5.26\times10^{-4}}\approx1.9\times10^{-11}$；0.1 mol·$L^{-1}$ NaHA 溶液 pH=8，$K_{h2}\approx\frac{10^{-6}\times10^{-6}}{0.1}=10^{-11}$，$K_{a1}(H_2A)=\frac{1\times10^{-14}}{10^{-11}}=1\times10^{-3}$，所以 $K_{a1}(H_2A)\times K_{a2}(H_2A)=10^{-3}\times1.9\times10^{-11}=1.9\times10^{-14}>K_W$，B 正确。a 点溶液为 NaHA 和 $H_2A$ 的混合溶液，根据电荷守恒：$c(H^+)+c(Na^+)=2c(A^{2-})+c(HA^-)+c(Cl^-)+c(OH^-)$，溶液呈碱性 $c(H^+)<c(OH^-)$，故有 $c(Na^+)>2c(A^{2-})+c(HA^-)+c(Cl^-)$，C 错误。根据 pH-$V$(盐酸)图，滴定分析时，酚酞的变色范围是 8.2～10、甲基橙的变色范围是 3.1～4.4，c 点可用酚酞作指示剂、d 点可用甲基橙作指示剂，D 正确。

## 能力小专题 26　盐类水解及应用

**【经典真题·明考向】**

**例 1** B **[解析]** $pc(Na^+)$ 增大，$c(Na^+)$ 减小，1.0 mol·$L^{-1}$ NaHA 溶液稀释过程中，随着水的加入，因存在电离平衡 $HA^-\rightleftharpoons H^++A^{2-}$ 和水解平衡 $HA^-+H_2O\rightleftharpoons OH^-+H_2A$，$HA^-$ 的分布系数开始时变化不大且保持较大后减小，曲线 n 为 $\delta(HA^-)$ 的变化曲线，由 $K_{a1}$、$K_{a2}$ 大小可知，$HA^-$ 的水解常数为 $\frac{K_W}{K_{a1}}=\frac{10^{-14}}{10^{-3.04}}=10^{-10.96}$，则 $HA^-$ 的电离程度大于其水解程度，$A^{2-}$ 的浓度大于 $HA^-$ 的浓度，由图可知，当 $pc(Na^+)=3$ 时，曲线 m 对应的 $\delta$ 大于曲线 p 对的 $\delta$，故曲线 m 为 $\delta(A^{2-})$ 的变化曲线，则曲线 p 为 $\delta(H_2A)$ 的变化曲线。由分析可知，曲线 n 为 $\delta(HA^-)$ 的变化曲线，A 正确；a 点，$pc(Na^+)=1.0$，则 $c(Na^+)=0.1$ mol·$L^{-1}$，$\delta(HA^-)=0.70$，$\delta(H_2A)=\delta(A^{2-})=0.15$，$K_{a2}=\frac{c(A^{2-})c(H^+)}{c(HA^-)}=10^{-4.37}$，$c(H^+)=\frac{0.70}{0.15}\times10^{-4.37}$ mol·$L^{-1}$，pH≠4.37，B 错误；b 点，$\delta(HA^-)=0.70$，$\delta(H_2A)=\delta(A^{2-})=0.15$，即 $c(H_2A)=c(A^{2-})$，根据元素守恒有 $c(A^{2-})+c(H_2A)+c(HA^-)=c(Na^+)$，故 $2c(H_2A)+c(HA^-)=c(Na^+)$，C 正确；c 点，$\delta(HA^-)=\delta(A^{2-})$，故 $c(A^{2-})=c(HA^-)$，根据电荷守恒有 $c(Na^+)+c(H^+)=2c(A^{2-})+c(HA^-)+c(OH^-)$，故 $c(Na^+)+c(H^+)=3c(HA^-)+c(OH^-)$，D 正确。

**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，$HCOOH+NaOH=\!=\!=HCOONa+H_2O$，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 $c(Na^+)+c(H^+)=c(HCOO^-)+c(OH^-)$，M 点为交点，可知 $c(HCOO^-)=c(OH^-)$，联立可得 $2c(OH^-)=c(Na^+)+c(H^+)$，故 B 正确；当 $V$(HCOOH)=10 mL 时，溶液中的溶质为 $c(NaOH):c(HCOONa)=1:1$，根据电荷守恒有 $c(Na^+)+c(H^+)=c(HCOO^-)+c(OH^-)$，根据元素守恒有 $c(Na^+)=2c(HCOO^-)+2c(HCOOH)$，联合可得 $c(OH^-)=c(H^+)+2c(HCOOH)+c(HCOO^-)$，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 $c(Na^+)>c(HCOO^-)$ 且 $c(OH^-)>c(H^+)$，观察图中 N 点可知，$c(HCOO^-)\approx0.05$ mol·$L^{-1}$，根据 $K_a(HCOOH)=\frac{c(H^+)c(HCOO^-)}{c(HCOOH)}=1.8\times10^{-4}$，可知 $\frac{c(H^+)}{c(HCOOH)}=3.6\times10^{-3}<1$，则 $c(HCOOH)>c(H^+)$，故 D 错误。

**例 3** (1)BD　(2)$x+\frac{1}{2}y+\frac{1}{2}z$　当溶液 pH=9.00 时，$\frac{c(CrO_4^{2-})}{c(Cr_2O_7^{2-})}>10^4$，因此可忽略溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$，即 $c(HCrO_4^-)+c(CrO_4^{2-})=0.20$ mol·$L^{-1}=1.0\times10^{-2}$，反应(ⅱ)的平衡常数 $K_2=\frac{c(H^+)\times c(CrO_4^{2-})}{c(HCrO_4^-)}=\frac{10^{-9}\times c(CrO_4^{2-})}{c(HCrO_4^-)}=3.3\times10^{-7}$，联立两个方程可得 $c(HCrO_4^-)\approx6.0\times10^{-4}$ mol·$L^{-1}$

**[解析]** (1)$K_2Cr_2O_7$ 溶液中存在平衡：(ⅰ)$Cr_2O_7^{2-}(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons2HCrO_4^-(aq)$、(ⅱ)$HCrO_4^-(aq)\rightleftharpoons CrO_4^{2-}(aq)+H^+(aq)$。向溶液中加入少量硫酸，溶液中 $c(H^+)$ 增大，(ⅱ)

平衡逆向移动，根据勒夏特列原理可知，平衡移动只是减弱改变量，平衡后，溶液中 $c(H^+)$ 依然增大，因此溶液的 pH 将减小，故 A 错误；加水稀释过程中，根据“越稀越水解”“越稀越电离”可知，(ⅰ)和(ⅱ)的平衡都正向移动，两个平衡的正反应都是离子数增大的反应，因此稀释后，溶液中离子总数将增大，故 B 正确；加入少量 NaOH 溶液，反应(ⅱ)的平衡正向移动，溶液中 $c(HCrO_4^-)$ 将减小，反应(ⅰ)的平衡将正向移动，故 C 错误；反应(ⅰ)的平衡常数 $K_1=\frac{c^2(HCrO_4^-)}{c(Cr_2O_7^{2-})}$，平衡常数只与温度和反应本身有关，因此加入少量 $K_2Cr_2O_7$ 固体，$\frac{c^2(HCrO_4^-)}{c(Cr_2O_7^{2-})}$ 不变，故 D 正确。

(2)0.10 mol·$L^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$ 溶液中，Cr 原子的总浓度为 0.20 mol·$L^{-1}$，当溶液 pH=9.00 时，溶液中 Cr 原子总浓度为 $2c(Cr_2O_7^{2-})+c(HCrO_4^-)+c(CrO_4^{2-})=0.20$ mol·$L^{-1}$，$Cr_2O_7^{2-}$、$HCrO_4^-$ 与 $CrO_4^{2-}$ 的平衡浓度分别为 $x$、$y$、$z$ mol·$L^{-1}$，因此 $x+\frac{1}{2}y+\frac{1}{2}z=0.10$；由题图可知，当溶液 pH=9.00 时，$\frac{c(CrO_4^{2-})}{c(Cr_2O_7^{2-})}>10^4$，因此可忽略溶液中的 $Cr_2O_7^{2-}$，即 $c(HCrO_4^-)+c(CrO_4^{2-})=0.20$ mol·$L^{-1}$，反应(ⅱ)的平衡常数 $K_2=\frac{c(H^+)\times c(CrO_4^{2-})}{c(HCrO_4^-)}=\frac{10^{-9}\times c(CrO_4^{2-})}{c(HCrO_4^-)}=3.3\times10^{-7}$，联立两个方程可得 $c(HCrO_4^-)\approx6.0\times10^{-4}$ mol·$L^{-1}$。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** A **【解析】** 实验 1 混合溶液中，$K_{a1}=\frac{c(HSO_3^-)\cdot c(H^+)}{c(H_2SO_3)}=1.0\times10^{-2}$，$K_{a2}(H_2SO_3)=\frac{c(H^+)\cdot c(SO_3^{2-})}{c(HSO_3^-)}=5.0\times10^{-8}$，$K_{a1}\times K_{a2}=\frac{c(SO_3^{2-})\cdot c^2(H^+)}{c(H_2SO_3)}$，则 $\frac{c(SO_3^{2-})}{c(H_2SO_3)}=\frac{K_{a1}K_{a2}}{c^2(H^+)}=\frac{1.0\times10^{-2}\times5.0\times10^{-8}}{(10^{-7})^2}=\frac{5.0\times10^{-10}}{1.0\times10^{-14}}=5.0\times10^4$，A 正确；实验 2：将等体积、等物质的量浓度的 $Na_2SO_3$ 和 $NaHSO_3$ 溶液混合，$Na_2SO_3$ 和 $NaHSO_3$ 的物质的量相等，根据元素守恒可得 $2c(Na^+)=3[c(SO_3^{2-})+c(HSO_3^-)+c(H_2SO_3)]$，B 错误；实验 3 中随水的不断加入，溶液中 $SO_3^{2-}$ 的水解平衡正向移动，水解程度不断增大，$\frac{c(HSO_3^-)}{c(SO_3^{2-})}$ 的值逐渐变大，C 错误；$NaHSO_3$ 在溶液中电离产生 $Na^+$、$HSO_3^-$，二者反应除产生 $BaSO_3$ 沉淀外，还产生 $H_2O$，要以不足量的 $Ba(OH)_2$ 为标准，假设 $Ba(OH)_2$ 的物质的量是 1 mol，反应的离子方程式为 $2HSO_3^-+Ba^{2+}+2OH^-=\!=\!=BaSO_3\downarrow+2H_2O+SO_3^{2-}$，D 错误。

**2.** C **【解析】** 由题干信息可知，$Na_2RO_3$、$NaHRO_3$ 溶液的 pH 均大于 7，说明两种溶液中均存在水解反应，已知相同浓度的 $Na_2RO_3$、$NaHRO_3$ 溶液中 $RO_3^{2-}$ 的水解程度大于 $HRO_3^-$，结合题干图像可知，曲线①②分别表示盐酸滴定 $Na_2RO_3$、$NaHRO_3$ 溶液的反应过程，据此分析解题。由分析可知，曲线①②分别表示盐酸滴定 $Na_2RO_3$、$NaHRO_3$ 溶液的过程，A 正确；由题干图像信息可知，酸或碱抑制水的电离，弱酸根阴离子水解促进水的电离，a 点溶质为 NaCl、$NaHRO_3$，b 点溶质为 NaCl、$H_2RO_3$，c 点溶质为 NaCl、$H_2RO_3$、HCl，$NaHRO_3$ 促进水的电离，$H_2RO_3$、HCl 都抑制水的电离，c 点 $c(H^+)$ 大于 b 点，抑制水的电离程度：c 点>b 点，所以 a、b、c 点水的电离程度：a>b>c，B 正确；根据电荷守恒可知，a、b、d 点均满足：$c(Na^+)+c(H^+)=2c(RO_3^{2-})+c(HRO_3^-)+c(OH^-)+c(Cl^-)$，C 错误；由分析可知，曲线②表示盐酸滴定 $NaHRO_3$ 溶液的过程，由图中信息可知，未滴加盐酸时，$NaHRO_3$ 溶液显碱性，说明 $HRO_3^-$ 的水解程度大于电离程度，则在 $NaHRO_3$ 溶液中：$c(H_2RO_3)>c(RO_3^{2-})$，D 正确。

## 能力小专题 27　水溶液中离子反应图像分析

**【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，$CH_2ClCOO^-$、$CHCl_2COO^-$ 浓度增大，—Cl 为吸电子基团，$CHCl_2COOH$ 的酸性强于 $CH_2ClCOOH$，即 $K_a(CHCl_2COOH)>K_a(CH_2ClCOOH)$，$\delta$(酸分子)=$\delta$(酸根离子)=0.5 时 $K_a=\frac{c(H^+)c(酸根离子)}{c(酸分子)}=c(H^+)$，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 $K_a(CHCl_2COOH)\approx10^{-1.3}$，$K_a(CH_2ClCOOH)\approx10^{-2.8}$，由此分析解题。根据分析，曲线 M 表示 $\delta(CH_2ClCOO^-)$～pH 的变化关系，A 错误；根据 $K_a(CHCl_2COOH)=\frac{c(CHCl_2COO^-)\times c(H^+)}{c(CHCl_2COOH)}$，初始浓度为 0.10 mol·$L^{-1}$ 的 $CHCl_2COOH$ 溶液中，$c(CHCl_2COO^-)\approx c(H^+)$，则 $c(H^+)\approx\sqrt{K_a(CHCl_2COOH)c_0(CHCl_2COOH)}=10^{-1.15}$ mol·$L^{-1}$，但 a 点对应的 $c(H^+)=0.1$ mol·$L^{-1}$，说明此时溶液中加入了酸性更强的酸，根据电荷守恒，$c(H^+)>c(CHCl_2COO^-)+c(OH^-)$，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 $\alpha=\frac{n_{电离}}{n_{始}}$，$n_{始}=n_{电离}+n_{未电离}$，pH=2.08 时，则 $\alpha(CH_2ClCOOH)=\delta(CH_2ClCOO^-)=0.15$，$\alpha(CHCl_2COOH)=\delta(CHCl_2COO^-)=0.85$，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 $[FeL]^+$ 的分布系数均为 0.5，则 $c([FeL]^+)=1.0\times10^{-4}$ mol·$L^{-1}$，pH<7.46 时富含 L 的物种主要为 $H_2L$，则 $c(H_2L)\approx5.0\times10^{-3}$ mol·$L^{-1}$，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 $c(HL^-)\approx5.0\times10^{-9.46}$ mol·$L^{-1}$，由 $K_w$ 可知 $c(OH^-)=10^{-13}$ mol·$L^{-1}$，因此这四种离子的浓度大小为 $c(H_2L)>c([FeL]^+)>c(HL^-)>c(OH^-)$，A 错误；pH 在 9.5～10.5 之间，$c([FeL_3]^{3-})=c([FeL_2(OH)]^{2-})=0.5\times c_0(Fe^{3+})=1.0\times$

$10^{-4}$ mol·L$^{-1}$，由 $K_{a1}=\frac{c(H^+)c(HL^-)}{c(H_2L)}$ 可得，$10^{2.04}<\frac{c(HL^-)}{c(H_2L)}<10^{3.04}$，即 $c(HL^-)>c(H_2L)$，由 $K_{a2}=\frac{c(H^+)c(L^{2-})}{c(HL^-)}$ 可得，$10^{-2.9}<\frac{c(L^{2-})}{c(HL^-)}<10^{-1.9}$，即 $c(HL^-)>c(L^{2-})$，结合 $c_0(H_2L)=5.0\times10^{-3}$ mol·L$^{-1}$，则含 L 的物种主要是 $HL^-$，B 错误；该反应的平衡常数 $K=\frac{c([FeL_2]^-)}{c([FeL]^+)c(L^{2-})}$，当 $[FeL_2]^-$ 与 $[FeL]^+$ 分布系数相等时，pH=4，$c([FeL]^+)=c([FeL_2]^-)$，可将 $K$ 简化为 $K=\frac{1}{c(L^{2-})}$，由 $K_{a1}K_{a2}=\frac{c(H^+)\cdot c(HL^-)}{c(H_2L)}\times\frac{c(H^+)\cdot c(L^{2-})}{c(HL^-)}=\frac{c^2(H^+)c(L^{2-})}{c(H_2L)}$，则 $c(L^{2-})=\frac{K_{a1}K_{a2}c(H_2L)}{c^2(H^+)}$，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 $c(H_2L)\approx5\times10^{-3}$ mol·L$^{-1}$，将其代入可以计算溶液中 $c(L^{2-})\approx5.0\times10^{-14.86}$ mol·L$^{-1}$，则该络合反应的平衡常数 $K\approx2\times10^{13.86}$，即 $\lg K\approx\lg 2+\lg 10^{13.86}\approx14$，C 正确；根据图像，pH=10 时溶液中主要的含 Fe 物种为 $[FeL_3]^{3-}$ 和 $[FeL_2(OH)]^{2-}$，其分布系数均为 0.5，$c([FeL_3]^{3-})=c([FeL_2(OH)]^{2-})=1\times10^{-4}$ mol·L$^{-1}$，此时形成 $[FeL_3]^{3-}$ 消耗了 $3\times10^{-4}$ mol·L$^{-1}$ 的 $L^{2-}$，形成 $[FeL_2(OH)]^{2-}$ 消耗了 $2\times10^{-4}$ mol·L$^{-1}$ 的 $L^{2-}$，共消耗了 $5\times10^{-4}$ mol·L$^{-1}$ 的 $L^{2-}$，即参与配位的 $c(L^{2-})\approx5\times10^{-4}$ mol·L$^{-1}$，D 错误。

**例 3** C **【解析】** 观察图像知，$K_{sp}(Ag_2CrO_4)=c^2(Ag^+)\times c(CrO_4^{2-})=(10^{-5})^2\times10^{-1.7}=10^{-11.7}$，$K_{sp}(AgCl)=c(Ag^+)\times c(Cl^-)=10^{-5}\times10^{-4.8}=10^{-9.8}$。a 点条件下，离子积 $Q$ 小于相应难溶电解质的 $K_{sp}$，故不能生成 $Ag_2CrO_4$ 沉淀，也不能生成 AgCl 沉淀，A 项错误；看图知 b 点时，$c(Cl^-)=c(CrO_4^{2-})$，由上述计算可知 $K_{sp}(Ag_2CrO_4)$ 不等于 $K_{sp}(AgCl)$，B 项错误；平衡常数 $K=\frac{c(CrO_4^{2-})}{c^2(Cl^-)}=\frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{K_{sp}^2(AgCl)}=\frac{10^{-11.7}}{(10^{-9.8})^2}=10^{7.9}$，C 项正确；NaCl、$Na_2CrO_4$ 均为 0.1 mol·L$^{-1}$ 的混合溶液，对应图中横坐标为 1，产生 AgCl 沉淀所需 $c(Ag^+)$ 较小，则先产生 AgCl 沉淀，D 项错误。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** B **【解析】** 常温下，用 0.1 mol·L$^{-1}$ 盐酸滴定 20.00 mL 0.1 mol·L$^{-1}$ 弱碱 MOH 溶液时，溶液中 MOH 的浓度减小，$M^+$ 浓度增大、溶液 pH 减小，则曲线①代表 $\delta(M^+)$、曲线②代表 pH 的变化。由分析可知，曲线①代表 $\delta(M^+)$，A 错误；由图可知，a 点时溶液中 MOH 与 $M^+$ 浓度相等，溶液 pH 为 9.55，则 MOH 的电离平衡常数为 $\frac{c(M^+)c(OH^-)}{c(MOH)}=c(OH^-)=10^{-4.45}$，B 正确；MCl 溶液中存在电荷守恒关系 $c(OH^-)+c(Cl^-)=c(H^+)+c(M^+)$，C 错误；MCl 是强酸弱碱盐，在溶液中水解使溶液呈酸性，加水稀释时，溶液中的氢离子浓度减小，溶液 pH 增大，D 错误。

**2.** B **【解析】** 二元酸 $H_2R$ 存在两步电离：$H_2R\rightleftharpoons HR^-+H^+$，$HR^-\rightleftharpoons R^{2-}+H^+$，根据图上第一个交点，$c(H_2R)=c(HR^-)$，$K_{a1}=\frac{c(HR^-)c(H^+)}{c(H_2R)}=c(H^+)=1\times10^{-1.3}$；根据图上的第二个交点，$c(HR^-)=c(R^{2-})$，$K_{a2}=\frac{c(R^{2-})c(H^+)}{c(HR^-)}=c(H^+)=1\times10^{-4.3}$；$R^{2-}$ 存在两步水解：$R^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HR^-+OH^-$，$HR^-+H_2O\rightleftharpoons H_2R+OH^-$，$K_{h1}=\frac{K_W}{K_{a2}}=\frac{10^{-14}}{1\times10^{-4.3}}=10^{-9.7}$，$K_{h2}=\frac{K_W}{K_{a1}}=\frac{10^{-14}}{1\times10^{-1.3}}=10^{-12.7}$。根据分析可知 $K_{a1}$ 的数量级为 $10^{-2}$，A 错误；由电荷守恒可知，$c(Na^+)+c(H^+)=2c(R^{2-})+c(HR^-)+c(OH^-)$，由图像可知 pH=4 时，$c(R^{2-})<c(HR^-)$，故 $3c(R^{2-})<c(Na^+)+c(H^+)-c(OH^-)$，B 正确；等体积、等浓度的 NaOH 溶液与 $H_2R$ 溶液混合后，二者恰好反应生成 NaHR，$HR^-$ 可以电离也可以水解，根据分析，$K_{a2}>K_{h2}$，说明 $HR^-$ 的电离程度大于水解程度，溶液显酸性，故电离产物 $R^{2-}$ 的浓度大于水解产物 $H_2R$ 的浓度，即 $c(R^{2-})>c(H_2R)$，C 错误；弱酸的电离平衡常数越大酸性越强，由于 $K_{a1}(H_2R)>K_{a2}(H_2R)>K_{a1}(H_2CO_3)>K_{a2}(H_2CO_3)$，可得酸性 $H_2R>HR^->H_2CO_3>HCO_3^-$，向 $Na_2CO_3$ 溶液中加入过量 $H_2R$ 溶液，根据强酸制弱酸的原理，$CO_3^{2-}$ 转化为 $CO_2$，并生成 $HR^-$，发生的反应是 $CO_3^{2-}+2H_2R=\!=\!=CO_2\uparrow+H_2O+2HR^-$，D 错误。

**3.** B **【解析】** 对于 $PbCO_3$，$K_{sp}(PbCO_3)=c(Pb^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})$，$-\lg c(Pb^{2+})=-\lg K_{sp}(PbCO_3)+\lg c(CO_3^{2-})$，同理对于 $PbI_2$，$-\lg c(Pb^{2+})=-\lg K_{sp}(PbI_2)+2\lg c(I^-)$，图像斜率更大的代表 $-\lg c(Pb^{2+})$ 与 $-\lg c(I^-)$ 的关系，即 $L_1$ 对应的是 $-\lg c(Pb^{2+})$ 与 $-\lg c(I^-)$ 的关系变化、$L_2$ 对应的是 $-\lg c(Pb^{2+})$ 与 $-\lg c(CO_3^{2-})$ 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；$PbCO_3(s)+2I^-(aq)\rightleftharpoons PbI_2(s)+CO_3^{2-}(aq)$，平衡常数 $K=\frac{c(CO_3^{2-})}{c^2(I^-)}=\frac{c(Pb^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})}{c(Pb^{2+})\cdot c^2(I^-)}=\frac{K_{sp}(PbCO_3)}{K_{sp}(PbI_2)}=\frac{10^{-13.1}}{10^{-8}}=10^{-5.1}$，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，$c(Pb^{2+})>c(CO_3^{2-})$，加水稀释，$K_{sp}(PbCO_3)$ 不变，$c(Pb^{2+})$ 减小，$c(CO_3^{2-})$ 增大，最终 $c(Pb^{2+})$、$c(CO_3^{2-})$ 几乎相等，可以使浊液由 q 点向 m 点方向移动，D 正确。

## 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 $K_{sp}(AgCl)>K_{sp}(AgBr)$，所以②代表 AgCl，则③代表 AgBr，根据①上的点

(2.0,7.7)，可求得 $K_{sp}(Ag_2CrO_4)=c^2(Ag^+)\times c(CrO_4^{2-})=(10^{-2})^2\times10^{-7.7}=10^{-11.7}$，根据②上的点(2.0,7.7)，可求得 $K_{sp}(AgCl)=c(Ag^+)\times c(Cl^-)=10^{-2}\times10^{-7.7}=10^{-9.7}$，根据③上的点(6.1,6.1)，可求得 $K_{sp}(AgBr)=c(Ag^+)\times c(Br^-)=10^{-6.1}\times10^{-6.1}=10^{-12.2}$。由分析得，曲线②为 AgCl 沉淀溶解平衡曲线，故 A 正确；反应 $Ag_2CrO_4+H^+\rightleftharpoons2Ag^++HCrO_4^-$ 的平衡常数 $K=\dfrac{c^2(Ag^+)c(HCrO_4^-)}{c(H^+)}=\dfrac{c^2(Ag^+)c(CrO_4^{2-})c(HCrO_4^-)}{c(H^+)c(CrO_4^{2-})}=\dfrac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{K_{a2}(H_2CrO_4)}=\dfrac{10^{-11.7}}{10^{-6.5}}=10^{-5.2}$，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，$c(Ag^+)=\sqrt{K_{sp}(AgCl)}=10^{-4.85}$ mol·L$^{-1}$，为得到砖红色沉淀，$c(CrO_4^{2-})=\dfrac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{c^2(Ag^+)}=\dfrac{10^{-11.7}}{(10^{-4.85})^2}$ mol·L$^{-1}=10^{-2.0}$ mol·L$^{-1}$，指示剂的浓度不宜超过 $10^{-2.0}$ mol·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，$\dfrac{c(Br^-)}{c(CrO_4^{2-})}=\dfrac{c(Br^-)\cdot c^2(Ag^+)}{c(CrO_4^{2-})\cdot c^2(Ag^+)}=\dfrac{K_{sp}(AgBr)\cdot c(Ag^+)}{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}=\dfrac{10^{-12.2}\times c(Ag^+)}{10^{-11.7}}=10^{-0.5}c(Ag^+)$，此时溶液中 $c(Ag^+)\neq1$ mol·L$^{-1}$，则 $\dfrac{c(Br^-)}{c(CrO_4^{2-})}\neq10^{-0.5}$，故 D 错误。

**例 2** (1)$5.9\times10^{-7}$ (2)$K\cdot K_{sp}$ (3)$ZnSO_4$、$K_2SO_4$ $10^{-16.7}$

**[解析]** (1)已知 $K_{sp}[Co(OH)_2]=5.9\times10^{-15}$，若“沉钴过滤”的 pH 控制为 10.0，则溶液中 $c(OH^-)=1.0\times10^{-4}$ mol·L$^{-1}$，$Co^{2+}$ 浓度为 $\dfrac{K_{sp}[Co(OH)_2]}{c^2(OH^-)}=\dfrac{5.9\times10^{-15}}{(1.0\times10^{-4})^2}$ mol·L$^{-1}=5.9\times10^{-7}$ mol·L$^{-1}$。(2)$Cu^+$ 在配体 L 的水溶液中形成 $[Cu(L)_2]^+$，则 $Cu^++2L\rightleftharpoons[Cu(L)_2]^+$ 的平衡常数 $K=\dfrac{c\{[Cu(L)_2]^+\}}{c(Cu^+)\cdot c^2(L)}$；CuBr 在水中的溶度积常数 $K_{sp}=c(Cu^+)\cdot c(Br^-)$；CuBr 在配体 L 的水溶液中溶解反应为 $CuBr(s)+2L(aq)\rightleftharpoons[Cu(L)_2]^+(aq)+Br^-(aq)$，该反应的平衡常数为 $\dfrac{c\{[Cu(L)_2]^+\}\cdot c(Br^-)}{c^2(L)}=\dfrac{c\{[Cu(L)_2]^+\}\cdot c(Br^-)\cdot c(Cu^+)}{c^2(L)\cdot c(Cu^+)}=K\cdot K_{sp}$。(3)最终得到的“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 $c(H^+)=10^{-1.1}$ mol·L$^{-1}$，则 $c(OH^-)=\dfrac{K_w}{c(H^+)}=10^{-12.9}$ mol·L$^{-1}$，$Co^{3+}$ 恰好完全沉淀，此时溶液中 $c(Co^{3+})=1.0\times10^{-5}$ mol·L$^{-1}$，则 $K_{sp}[Co(OH)_3]=1.0\times10^{-5}\times(10^{-12.9})^3=10^{-43.7}$，“除钴液”的 pH=5，即 $c(H^+)=10^{-5}$ mol·L$^{-1}$，则 $c(OH^-)=\dfrac{K_w}{c(H^+)}=10^{-9}$ mol·L$^{-1}$，此时溶液中 $c(Co^{3+})=\dfrac{K_{sp}[Co(OH)_3]}{c^3(OH^-)}=\dfrac{10^{-43.7}}{(10^{-9})^3}$ mol·L$^{-1}=10^{-16.7}$ mol·L$^{-1}$。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** D **[解析]** 用过量 0.5 mol·L$^{-1}$ $Na_2CO_3$ 溶液浸泡 $CaSO_4$ 粉末，则浸泡后溶液中 $c(Ca^{2+})=\dfrac{K_{sp}(CaCO_3)}{c(CO_3^{2-})}=\dfrac{3\times10^{-9}}{0.5}$ mol·L$^{-1}=6\times10^{-9}$ mol·L$^{-1}<1\times10^{-5}$ mol·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 mol·L$^{-1}$ $Na_2CO_3$ 溶液中存在 $c(OH^-)=c(H^+)+c(HCO_3^-)+2c(H_2CO_3)$，B 错误；$CaSO_4+CO_3^{2-}\rightleftharpoons CaCO_3+SO_4^{2-}$ 的 $K=\dfrac{K_{sp}(CaSO_4)}{K_{sp}(CaCO_3)}=\dfrac{5\times10^{-5}}{3\times10^{-9}}=\dfrac{5}{3}\times10^4$，反应正向进行，需满足 $\dfrac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})}<\dfrac{5}{3}\times10^4$，C 错误；过滤后所得清液为碳酸钙的饱和溶液，存在 $c(Ca^{2+})=\dfrac{K_{sp}(CaCO_3)}{c(CO_3^{2-})}$，且由于碳酸根离子浓度较大导致钙离子浓度很小，故 $c(Ca^{2+})<\dfrac{K_{sp}(CaSO_4)}{c(SO_4^{2-})}$，D 正确。

**2.** (1)3.2≤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≤pH<6.4。

(2)调节溶液 pH 为 9.5 时，此时溶液中 $c(OH^-)=10^{-4.5}$ mol·L$^{-1}$，$c(Ni^{2+})=\dfrac{K_{sp}[Ni(OH)_2]}{c^2(OH^-)}=\dfrac{10^{-5}\times(10^{-5.3})^2}{(10^{-4.5})^2}$ mol·L$^{-1}=10^{-6.6}$ mol·L$^{-1}$，$c(Co^{2+})=\dfrac{K_{sp}[Co(OH)_2]}{c^2(OH^-)}=\dfrac{10^{-5}\times(10^{-5})^2}{(10^{-4.5})^2}$ mol·L$^{-1}=10^{-6}$ mol·L$^{-1}$，故 $p[\dfrac{c(Co^{2+})}{c(Ni^{2+})}]=-\lg\dfrac{c(Co^{2+})}{c(Ni^{2+})}=-\lg\dfrac{10^{-6}}{10^{-6.6}}=-0.6$。

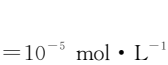
**3.** $1.4\times10^{-3}$

**[解析]** 用 $CaCO_3$“沉铁”发生反应 $Fe^{2+}(aq)+CaCO_3(s)\rightleftharpoons FeCO_3(s)+Ca^{2+}(aq)$，$\dfrac{c(Ca^{2+})}{c(Fe^{2+})}=\dfrac{c(Ca^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})}{c(Fe^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})}=\dfrac{K_{sp}(CaCO_3)}{K_{sp}(FeCO_3)}=140$，当 $Fe^{2+}$ 恰好沉淀完全时(浓度为 $1\times10^{-5}$ mol·L$^{-1}$)，溶液中 $c(Ca^{2+})=140\times c(Fe^{2+})=1.4\times10^{-3}$ mol·L$^{-1}$。

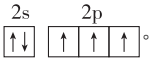
## 思维进阶突破(二) 化学反应原理

### 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** (1)  (2)$\Delta H_1-\Delta H_2-\Delta H_3+\Delta H_4$

**[解析]** (1)N 的原子序数为 7，位于第二周期第ⅤA 族，基态

N原子价层电子的轨道表示式为 

。

(2)由已知可得：

Ⅰ. $NaNO_2(s)+NH_4Cl(s)=\!=\!=N_2(g)+NaCl(s)+2H_2O(l)$ $\Delta H_1$；

Ⅱ. $NaNO_2(s)=\!=\!=Na^+(aq)+NO_2^-(aq)$ $\Delta H_2$；

Ⅲ. $NH_4Cl(s)\rightleftharpoons Cl^-(aq)+NH_4^+(aq)$ $\Delta H_3$；

Ⅳ. $NaCl(s)=\!=\!=Na^+(aq)+Cl^-(aq)$ $\Delta H_4$；

由盖斯定律可知，目标方程式 $NO_2^-(aq)+NH_4^+(aq)=\!=\!=N_2(g)+2H_2O(l)$ 可由方程式Ⅰ－Ⅱ－Ⅲ＋Ⅳ得到，故 $\Delta H=\Delta H_1-\Delta H_2-\Delta H_3+\Delta H_4$。

**例 2** ＋118

**【解析】** 根据盖斯定律，将①－②－③可得 $C_6H_5C_2H_5(g)\rightleftharpoons C_6H_5CH=\!=\!=CH_2(g)+H_2(g)$ $\Delta H_4=-4\ 386.9\ kJ\cdot mol^{-1}-(-4\ 263.1\ kJ\cdot mol^{-1})-(-241.8\ kJ\cdot mol^{-1})=+118\ kJ\cdot mol^{-1}$。

**【对点演练】**

**1.** $2CO_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+3H_2O(g)$ $\Delta H_4=2\Delta H_1+\Delta H_3$

**【解析】** 根据盖斯定律：Ⅰ×2＋Ⅲ得 $2CO_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+3H_2O(g)$ $\Delta H=2\Delta H_1+\Delta H_3$。

**2.** ＋80.1

**【解析】** 根据几种物质的摩尔生成焓可知：①$4C(s)+5H_2(g)=\!=\!=$ $(g)$ $\Delta H=-134.5\ kJ\cdot mol^{-1}$；②$3C(s)+3H_2(g)=\!=\!=$ $(g)$ $\Delta H=+20.4\ kJ\cdot mol^{-1}$；③$C(s)+2H_2(g)=\!=\!=CH_4(g)$ $\Delta H=-74.8\ kJ\cdot mol^{-1}$；则副反应可由反应②＋反应③－反应①得到，$\Delta H_2=(20.4-74.8+134.5)\ kJ\cdot mol^{-1}=+80.1\ kJ\cdot mol^{-1}$。

### 难点 2　化学平衡状态判断、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 ℃，$T_2$ 为400 ℃，$T_3$ 为360 ℃，M点对应温度为360 ℃，由图像可知，升高温度，HCl的转化率增大，B符合题意；增大 $n(HCl)$∶$n(O_2)$，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 $n(HCl)=n(O_2)=4$ mol，可列出三段式：

$$2HCl(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons Cl_2(g)+H_2O(g)$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 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 $K=\dfrac{\frac{1.6}{7.2}\times\frac{1.6}{7.2}}{(\frac{0.8}{7.2})^2\times(\frac{3.2}{7.2})^{\frac{1}{2}}}=6$。

**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，$n(CO_2)$ 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)$\frac{5}{9}$　0.5　不变　不变

**【解析】** (1)图示温度范围内C(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，$\Delta n(H_2)=\Delta n(CO)$，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 $T_1$，$CaCO_3(s)$ 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，$n(CO_2)$ 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 $H_2O(g)$ 的摩尔分数为 $1-0.50-0.15-0.05=0.30$，则反应 $CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$ 的平衡常数 $K_p=\dfrac{p(CO_2)\times p(H_2)}{p(CO)\times p(H_2O)}=\dfrac{0.05p\times0.50p}{0.15p\times0.30p}=\dfrac{5}{9}$。平衡时 $n(总)=4$ mol，则 $n(H_2O)=4\ mol\times0.30=1.2$ mol，$n(H_2)=4\ mol\times0.50=2$ mol，$n(CO)=4\ mol\times0.15=0.6$ mol，$n(CO_2)=4\ mol\times0.05=0.2$ mol，根据 $H_2O$ 分子中H、O原子个数比为2∶1，则 $\dfrac{2n(H_2O)+2n(H_2)}{n(CO)+n(H_2O)+2n(CO_2)+2n(CaCO_3)}=2$，可得 $n(CaCO_3)=0.5$ mol[由反应Ⅰ可知，生成的CO和 $H_2$ 物质的量相同，则 $n(H_2)-n(CO)=2n(CO_2)+2n(CaCO_3)$，代入数据，可得 $n(CaCO_3)=0.5$ mol]。反应 $CaO(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons CaCO_3(s)$ 的 $K_p(Ⅲ)=\dfrac{1}{p(CO_2)}$，若向平衡体系中通入少量 $CO_2(g)$，重新达平衡后，温度不变，$K_p(Ⅲ)$ 不变，则分压

$p(CO_2)$不变，$CO_2$ 加入瞬间，为维持恒压，容器的容积增大，$p(CO)$、$p(H_2O)$、$p(H_2)$均减小，达平衡后，因 $p(CO_2)$不变，$K_p(\text{Ⅱ})$不变，则 $p(CO)$不变，结果相当于反应Ⅱ不移动。

【对点演练】

**1.** (1)温度升高，反应 a 平衡逆向移动，反应 b 平衡正向移动；温度高于 260 ℃时，反应 b 平衡正向移动的程度大于反应 a 平衡逆向移动的程度

(2)在该条件下反应 a 和反应 b 的速率之比大于相同条件下平衡时生成甲醇和 CO 的物质的量之比

**2.** (1)BC　(2)①A　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 $p(H_2O)=2.5\times10^2\ \text{kPa}\cdot\text{mol}^{-1}\times n(H_2O)=10\ \text{kPa}$，$NH_4HCO_3$ 分解的反应为 $NH_4HCO_3\xlongequal{}NH_3\uparrow+CO_2\uparrow+H_2O\uparrow$，故 $NH_4HCO_3$ 分解的平衡常数 $K_p=p(NH_3)p(CO_2)p(H_2O)=4\times10^4(\text{kPa})^3$，解得 $p(NH_3)=40\ \text{kPa}$，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)$10^{16}$　(2)$10^5$　$10^5$

**[解析]** (1)反应Ⅰ＋反应Ⅱ得 $BaCO_3(s)+4C(s)\rightleftharpoons BaC_2(s)+3CO(g)$，所以其平衡常数 $K=K_\text{Ⅰ}\times K_\text{Ⅱ}=(\frac{p_{CO}}{10^5\ \text{Pa}})^3$，由图可知，1585 K 时 $K_\text{Ⅰ}=10^{2.5}$，$K_\text{Ⅱ}=10^{-1.5}$，即 $(\frac{p_{CO}}{10^5\ \text{Pa}})^3=10^{2.5}\times10^{-1.5}=10$，所以 $(p_{CO})^3=10\times(10^5\ \text{Pa})^3=10^{16}\ \text{Pa}^3$，则 $K_p=(p_{CO})^3=10^{16}\ \text{Pa}^3$。

(2)由图可知，1320 K 时反应Ⅰ的 $K_\text{Ⅰ}=10^0=1$，即 $K_\text{Ⅰ}=(\frac{p_{CO}}{10^5\ \text{Pa}})^2=1$，所以 $p_{CO}=10^5\ \text{Pa}$。若将容器体积压缩到原来的 $\frac{1}{2}$，由于温度不变、平衡常数不变，重新建立平衡后，$p_{CO}$ 应不变，即 $p_{CO}=10^5\ \text{Pa}$。

**例 3**　(1)0.36　(2)3∶4 或 0.75

**[解析]** (1)$\frac{c_0(M)}{c_0(L)}=a$ 时，$S(ML_2)+S(ML)+S(L)=1$，且 $S(ML_2)=0.64$，$S(ML)<0.01$ 得 $x=0.36$。(2)$ML_2$ 相比于 ML 含有两个配体，则 $ML_2$ 与 ML 的浓度比应为 $S(ML_2)$ 的一半与 $S(ML)$之比，即 $\frac{0.6\times\frac{1}{2}}{0.4}=\frac{3}{4}$。

【对点演练】

**1.** (1)B　(2)$0.005p_0$　$\frac{1}{12}$或 0.083

**[解析]** (1)一定温度下，将 $CO_2$ 和 $H_2$ 按物质的量之比 1∶4 混合充入密闭容器中，10 min 后达到平衡，反应Ⅰ中 $CO_2$ 和 $H_2$ 按 1∶3 反应，反应Ⅱ中 $CO_2$ 和 $H_2$ 按 1∶1 反应，题中未给出两个反应的转化率，故不知道 $CO_2$ 和 $H_2$ 消耗的物质的量之比，体系中 $CO_2$ 和 $H_2$ 的浓度不一定相等，A 错误；温度降低，单位体积内活化分子数降低，速率降低，所以降低温度，反应Ⅰ和Ⅱ的速率都减小，B 正确；缩小容器容积，反应Ⅰ平衡向正反应方向移动，反应Ⅱ平衡不移动，重新达到平衡的时间不相同，C 错误；恒温恒压下充入 Ar，容积增大，反应物压强减小，反应Ⅰ向逆反应方向移动，降低了 $CH_3OH$ 的选择性，D 错误。(2)若容器容积不变，初始压强为 $p_0$ kPa，测得平衡时 $CO_2$ 的分压为 $0.1p_0$ kPa，$H_2$ 的转化率为 25%。依据题中条件列出三段式如下：

$$CO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 起始 $n$/mol | 1 | 4 | 0 | 0 |
| 转化 $n$/mol | $x$ | $3x$ | $x$ | $x$ |

$$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 转化 $n$/mol | $y$ | $y$ | $y$ | $y$ |
| 平衡 $n$/mol | $1-x-y$ | $4-3x-y$ | $y$ | $x+y$ |

由题意知，$H_2$ 的转化率为 25%，得出 $\frac{3x+y}{4}=25\%$，$3x+y=1$ mol；容器容积不变，初始压强为 $p_0$ kPa，测得平衡时 $CO_2$ 的分压为 $0.1p_0$ kPa，得出 $\frac{1-(x+y)}{5}=\frac{0.1p_0}{p_0}$，得出 $x+y=0.5$ mol，则 $x=0.25$ mol，$y=0.25$ mol；从反应开始到平衡 $CH_3OH$ 的平均反应速率为 $v=\frac{p(CH_3OH)_{\text{平衡}}-0}{\Delta t}=\frac{0.25p_0}{5\times10}\ \text{kPa}\cdot\text{min}^{-1}=0.005p_0\ \text{kPa}\cdot\text{min}^{-1}$。反应Ⅱ的平衡常数 $K_p=\frac{p(CO)p(H_2O)}{p(CO_2)p(H_2)}=\frac{0.25\times0.5}{0.5\times3}=\frac{1}{12}$。

**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×2 得反应 $2CO_2(g)\xlongequal{}2CO(g)+O_2(g)$，所以 $K=\frac{K_{p3}}{K_{p2}^2}$。

(2)该温度下忽略反应ⅲ，反应ⅱ. $CO(g)+N_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+N_2(g)$ 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 $n_{总}=5\times\frac{0.9p_0}{p_0}$ mol=4.5 mol，即反应ⅰ. $CO(g)+2NO(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+N_2O(g)$ 的发生使得容器内气体物质的量减少 5 mol－4.5 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 $n(CO)=n(CO_2)=n(N_2O)=0.5$ mol，转化的 $n(NO)=1$ mol，列三段式表示：

| | $CO(g)+$ | $N_2O(g)$ | $\rightleftharpoons$ | $CO_2(g)+$ | $N_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 始/mol | 2 | 0 | | 0 | 1 |
| 转/mol | 0.25 | 0.25 | | 0.25 | 0.25 |
| 平/mol | 2－0.5－0.25=1.25 | 0.5－0.25=0.25 | | 0.25+0.5=0.75 | 1.25 |

| | $CO(g)+$ | $2NO(g)$ | $\rightleftharpoons$ | $CO_2(g)+$ | $N_2O(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 始/mol | 2 | 2 | | 0 | 0 |
| 转/mol | 0.5 | 1 | | 0.5 | 0.5 |
| 平/mol | 2－0.5－0.25=1.25 | 2－1=1 | | 0.25+0.5=0.75 | 0.5－0.25=0.25 |

平衡时 $v_{正}=v_{逆}$，$v_{正}=k_{正}\cdot c^2(NO)\cdot c(CO)$，$v_{逆}=k_{逆}\cdot c(N_2O)\cdot c(CO_2)$，所以 $k_{正}\cdot c^2(NO)\cdot c(CO)=k_{逆}\cdot c(N_2O)\cdot c(CO_2)$，即 $\frac{k_{正}}{k_{逆}}=\frac{c(N_2O)\cdot c(CO_2)}{c^2(NO)\cdot c(CO)}=\frac{0.25\times0.75}{1^2\times1.25}=0.15$。

## 思维模型构建——化学反应原理

**【思维模型构建】**

(1)－566

(2)＞　b

(3)$\frac{1}{15}$

(4)BC

**[解析]** (1)将两个反应依次标号为①和②，反应①－反应②×2 可得目标反应，则 $\Delta H_3=\Delta H_1-2\Delta H_2=(-209.8-178.1\times2)\ kJ\cdot mol^{-1}=-566\ kJ\cdot mol^{-1}$。

(2)从图中可知，压强相同的情况下，随着温度升高，$C_2H_6$ 的平衡转化率增大，因此该反应为吸热反应，$\Delta H_4>0$。600 ℃、0.6 MPa 时，$C_2H_6$ 的平衡转化率接近 20%；700 ℃、0.7 MPa 时，$C_2H_6$ 的平衡转化率接近 50%；800 ℃、0.8 MPa 时，$C_2H_6$ 的平衡转化率接近 80%；其中 $C_2H_6$ 的平衡转化率最接近 40%的是 b。

(3)仅发生反应ⅰ，设初始时 $C_2H_6$ 的物质的量为 1 mol，平衡时 $C_2H_6$ 转化率为 25%，则消耗 0.25 mol $C_2H_6$，生成 0.25 mol $C_2H_4$ 和 0.25 mol $H_2$，$n(总)=(1-0.25+0.25+0.25)$ mol=1.25 mol，$K_{x1}=\frac{\frac{0.25}{1.25}\times\frac{0.25}{1.25}}{\frac{0.75}{1.25}}=\frac{1}{15}$。

(4)前 30 min，两种气体的 $\frac{c}{c_0}$ 均为 0，出口浓度 $c$ 为 0，说明两种气体均被吸附，A 错误；p 点时，$C_2H_6$ 对应的 $\frac{c}{c_0}$ 约为 1.75，出口处 $C_2H_6$ 浓度较大，而 $C_2H_4$ 对应的 $\frac{c}{c_0}$ 较小，出口处 $C_2H_4$ 浓度较小，说明此时出口处气体的主要成分为 $C_2H_6$，B 正确；a 点处 $C_2H_6$ 的 $\frac{c}{c_0}=1$，说明此时 $C_2H_6$ 不再吸附在吸附剂上，而 a 点后 $C_2H_6$ 的 $\frac{c}{c_0}>1$，说明原来吸附在吸附剂上的 $C_2H_6$ 也开始脱落，同时从图中可知，a 点后一段时间内，$C_2H_4$ 的 $\frac{c}{c_0}$ 仍为 0，说明是吸附的 $C_2H_6$ 逐渐被 $C_2H_4$ 替代，p 点到 b 点之间，吸附的 $C_2H_6$ 仍在被 $C_2H_4$ 替代，但是速率相对 p 点开始减小，同时吸附剂可能因吸附量有限等原因无法一直吸附 $C_2H_4$，因此 p 点后 $C_2H_4$ 的 $\frac{c}{c_0}$ 也逐步增大，直至等于 1，此时吸附剂不能再吸附两种物质，C 正确。

**【核心素养提升】**

**1.** (1)＋165　高温

(2)32　2.1

(3)700 ℃之前以反应①为主，700 ℃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 $CH_4(g)+2H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+4H_2(g)$，故 $\Delta H=+206\ kJ\cdot mol^{-1}+(-41\ kJ\cdot mol^{-1})=+165\ kJ\cdot mol^{-1}$；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 ℃时，$H_2O(g)$ 的平衡物质的量分数为 0.32，体系压强为 100 kPa，故 $H_2O(g)$ 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 ℃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 ℃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 ℃平衡时，反应①消耗了 $x$ mol 水蒸气，反应②消耗了 $y$ mol 水蒸气，三段式表示：

$$CH_4(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+3H_2(g)$$

13376458740

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

$$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 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$(4+2x)$ mol，据图可知600 ℃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 ℃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$(4+2\times\frac{7}{9})$ mol$=\frac{50}{9}$ mol，600 ℃平衡时$H_2O(g)$的物质的量为3 mol$-\frac{7}{9}$ mol$-\frac{4}{9}$ mol$=\frac{16}{9}$ mol，$H_2O(g)$的平衡分压为100 kPa$\times\frac{\frac{16}{9}}{\frac{50}{9}}=32$ kPa；一氧化碳、水、二氧化碳、氢气的物质的量分别为$\frac{3}{9}$ mol、$\frac{16}{9}$ mol、$\frac{4}{9}$ mol、$\frac{25}{9}$ 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$K_x=\frac{\frac{25}{9}\times\frac{4}{9}}{\frac{3}{9}\times\frac{16}{9}}\approx2.1$。

(3)700 ℃之前以反应①为主，700 ℃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 ℃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$\frac{n(H_2)}{n(CO_2)}$，$CO_2$平衡转化率增大

(3)①该温度下，使用不同催化剂，$CO_2$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①$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=H_2O(l)$ $\Delta H=-285.8$ kJ·mol$^{-1}$；②$C_2H_4(g)+3O_2(g)=\!=\!=2CO_2(g)+2H_2O(l)$ $\Delta H=-1\,411.0$ kJ·mol$^{-1}$；③$C_3H_6(g)+\frac{9}{2}O_2(g)=\!=\!=3CO_2(g)+3H_2O(l)$ $\Delta H=-2\,058.0$ kJ·mol$^{-1}$；④$H_2O(g)=\!=\!=H_2O(l)$ $\Delta H=-44$ kJ·mol$^{-1}$；①×6−②−4×④得到$2CO_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons C_2H_4(g)+4H_2O(g)$ $\Delta H_1$，则$\Delta H_1=6\times(-285.8\text{ kJ·mol}^{-1})-(-1\,411.0\text{ kJ·mol}^{-1})-4\times(-44\text{ kJ·mol}^{-1})=-127.8$ kJ·mol$^{-1}$。

(2)其他条件不变，增大$\frac{n(H_2)}{n(CO_2)}$，$CO_2$平衡转化率增大，故代表$CO_2$平衡转化率与投料比关系的曲线是①。

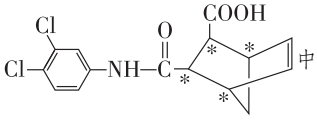
(3)①达到平衡时，反应物转化率最大，且催化剂不能改变反应物的平衡转化率，则b点未达到平衡状态，判断依据是该温度下，使用不同催化剂，$CO_2$转化率还能增大；②b点未达到平衡，b→c二氧化碳转化率却下降，说明反应速率降低了，可能的原因是温度过高，催化剂Cat1活性降低；③根据反应Ⅰ. $2CO_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons CH_2=\!=\!=CH_2(g)+4H_2O(g)$，反应Ⅱ. $3CO_2(g)+9H_2(g)\rightleftharpoons CH_3CH=\!=\!=CH_2(g)+6H_2O(g)$可知，反应中生成的$H_2O$的物质的量是消耗的$CO_2$的物质的量的2倍，故400 ℃时，$CO_2$转化率为75%，此时容器中$H_2O$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 有机物结构分析

**【经典真题·明考向】**

**例1** C **[解析]** 该物质含有碳碳双键，能使溴的四氯化碳溶液褪色，故A正确；该物质含有羧基，能与氨基酸的氨基发生反应，故B正确；3个五元环共用的C为$sp^3$杂化，具有类似甲烷的四面体结构，则环系结构中3个五元环不可能共平面，故C错误；该物质中饱和碳原子为$sp^3$杂化，形成双键的碳原子为$sp^2$杂化，故D正确。

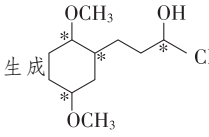
**例2** B **[解析]** 分子中有酰胺基，因此在酸或碱存在并加热条件下可以水解，A正确；  中标注“*”的这4个碳原子各连有4个不相同的原子或原子团，因此有4个手性碳原子，B错误；分子中含有碳碳双键，因此能使$Br_2$的$CCl_4$溶液褪色，C正确；分子中苯环、酰胺基、羧基、碳碳双键的碳原子为$sp^2$杂化，饱和碳原子为$sp^3$杂化，D正确。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** C **[解析]** 苯环上可以发生取代反应，氯原子可以发生水解反应，苯环、C=N可以发生加成反应，C=N可以发生氧化反应，故A正确；C=N和苯环中碳原子的价层电子对数为3，碳原子采取$sp^2$杂化，饱和碳原子的价层电子对数为4，碳原子采取$sp^3$杂化，故B正确；连接4个不同原子或原子团的碳原子为手性碳原子，该有机物只含有1个手性碳原子，故C错误；由该有机物的结构简式可知，该有机物含有极性键、非极性键、配位键，—NH—中N原子与$H^+$形成配位键，故D正确。

**2.** D **[解析]** 由结构简式可知X分子结构不对称，含6种氢原子，核磁共振氢谱中有6组吸收峰，故A错误；Y中含羧基、

13576480640

醚键、碳碳双键3种官能团，故B错误；苯环、碳碳双键、羰基均为平面结构，平面之间通过单键相连，单键可旋转，故所有碳原子可能共平面，故C错误；Z与足量氢气发生加成反应后生成  ，标记处为手性碳原子，共有4个手性碳原子，故D正确。

## 能力小专题30　多官能团有机物的结构与性质

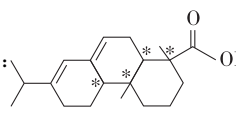
**【经典真题·明考向】**

**例1**　D　**【解析】**化合物X中存在碳碳双键，能和$Br_2$发生加成反应，苯环连有酚羟基，结构图中下方苯环上酚羟基邻位有氢原子，可以与$Br_2$发生取代反应，A正确；化合物X中有酚羟基，遇$FeCl_3$溶液会发生显色反应，B正确；化合物X中含有羟基、醛基、(酮)羰基、醚键4种含氧官能团，C正确；该化合物中只有一个碳碳双键，其中一个双键碳原子连接的2个原子团都是甲基，所以不存在顺反异构，D错误。

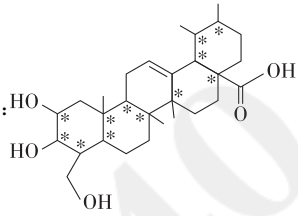
**例2**　B　**【解析】**由阿魏萜宁的分子结构可知，其分子中存在醇羟基、酚羟基、酯基和碳碳双键。该有机物含有酚羟基，酚羟基的酸性强于$HCO_3^-$，故该有机物可与$Na_2CO_3$溶液反应，A正确。由分子结构可知，与醇羟基相连的C原子共与3个不同化学环境的C原子相连，且这3个C原子上均连接了H原子，因此，该有机物发生消去反应时，其消去反应产物最多有3种，B不正确。该有机物含有酯基，在酸性条件下的水解产物有2种，其中一种含有碳碳双键和2个醇羟基，既能通过发生加聚反应生成高聚物，也能通过缩聚反应生成高聚物；另一种水解产物含有羧基和酚羟基，可以发生缩聚反应生成高聚物，C正确。该有机物分子中含有酚羟基且其邻位上有H原子，故其可与浓溴水发生取代反应；还含有碳碳双键，故其可与$Br_2$发生加成反应，D正确。

**例3**　B　**【解析】**该化合物含有苯环、碳碳三键，都能和氢气发生加成反应，因此该物质能发生加成反应，故A正确；该物质含有羧基和 ，因此1 mol该物质最多能与2 mol NaOH反应，故B错误；该物质含有碳碳三键，因此能使溴水和酸性$KMnO_4$溶液褪色，故C正确；该物质含有羧基，因此能与氨基酸和蛋白质中的氨基反应，故D正确。

**【最新模拟·精准练】**

**1.**　C　**【解析】**由结构简式可知，松香酸的分子式为$C_{20}H_{30}O_2$，A错误；由结构简式可知，松香酸分子中含有的碳碳双键能与酸性高锰酸钾溶液发生氧化还原反应使溶液褪色，B错误；由结构简式可知，松香酸分子中含有如图＊所示的4个手性碳原子：  OH，C正确；由结构简式可知，松香酸分子中只含有1个羧基，不具备发生缩聚反应的条件，不能与氨基酸发生缩聚反应，D错误。

**2.**　D　**【解析】**R分子中除含碳、氢元素外，还含有氧元素，且分子中没有苯环，所以不属于芳香烃，故A错误；连接4个不同原子或原子团的碳原子称为手性碳原子，R分子中不含手性碳原子，故B错误；R分子中含一个饱和碳原子，此碳原子采取$sp^3$杂化，与三个碳直接相连，所以不可能所有碳原子共平面，故C错误；R分子中具有碳碳双键，能发生加成反应，具有羟基和羧基，能发生取代反应，故D正确。

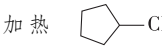
**3.**　D　**【解析】**该物质含有羟基、羧基、碳碳双键三种官能团，连接四个不同原子或基团的碳原子为手性碳原子，分子中含有12个手性碳原子：  ，A正确；1 mol该物质含1 mol羧基，可消耗1 mol $NaHCO_3$，羟基不与碳酸氢钠反应，B正确；该物质含有羟基、羧基、碳碳双键三种官能团，能发生氧化、取代、加成、加聚反应，C正确；羟基所连碳原子上有H原子，能被酸性$KMnO_4$溶液氧化使其褪色，无法用酸性$KMnO_4$溶液检验该物质中的碳碳双键，D错误。

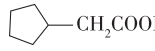
## 思维进阶突破(三)　有机化学基础

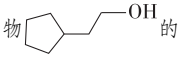
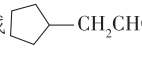
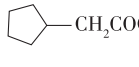
### 难点1　有机反应类型与有机反应方程式书写

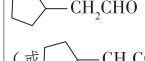
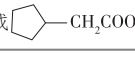
**【真题示例】**

**例1**　(1)$O_2$或氧气

(2)浓硫酸，加热 　$O_2$、Cu，加热 

(或酸性$KMnO_4$溶液  )　(3)CD

**【解析】**(1)反应②中，化合物ⅲ与无色无味气体y反应，生成化合物ⅳ，原子利用率为100%，乙烯在催化剂作用下氧化生成 ，y为$O_2$或氧气。(2)根据化合物  的结构特征，分析预测其可能的化学性质：含有羟基，且与羟基相连的碳的邻位碳上有氢，可在浓硫酸、加热条件下发生消去反应生成 ；与羟基相连的碳上有氢，可在铜或银催化作用下氧化生成  ，或酸性$KMnO_4$溶液中氧化生成  ，见下表：

| 序号 | 反应试剂、条件 | 反应形成的新结构 | 反应类型 |
|---|---|---|---|
| a | 浓硫酸，加热 | | 消去反应 |
| b | $O_2$、Cu，加热(或酸性$KMnO_4$溶液) |  <br>(或  ) | 氧化反应(生成有机产物) |

(3)从产物中不存在C—I键和H—O键可以看出，反应过程中，有C—I键和H—O键断裂，故A正确；反应物中不存在

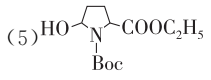
C═O双键，碘代烷基中碘原子离去与羟基中氢离去，余下的部分结合形成酯基中C—O单键，所以反应过程中，有C═O双键和C—O单键形成，故B正确；反应物ⅰ( )中，氧原子采取$sp^3$杂化，但与羟基相连的碳有对称轴，其他碳上均有2个H，分子中不存在手性碳原子，故C错误；CO属于极性分子，分子中存在由p轨道"肩并肩"形成的π键，故D错误。

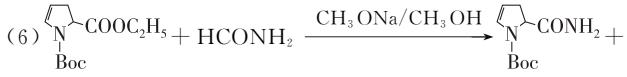
**例2** (1)羧基、酰胺基

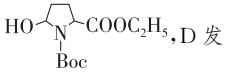
(2)>

(3)$(C_2H_5)_3N$中N上孤电子对能与$H^+$形成配位键

(4)取代反应

(5) 

(6) 

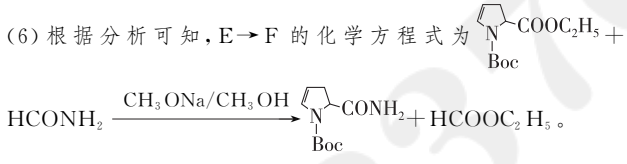
**[解析]** A和$C_2H_5OH$发生酯化反应生成B，加$(Boc)_2O$发生取代反应生成C，利用$NaBH_4$还原C的反应生成D，D为  ，D发生消去反应生成E，加入$HCONH_2$发生取代反应生成F。

(1)结合A的结构可知，其官能团为羧基、酰胺基。

(2)A中含有羧基，属于亲水基，B中含有酯基，属于疏水基，故A在水中溶解性大于B。

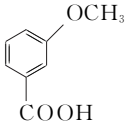
(3)$(C_2H_5)_3N$中N原子上有孤电子对，分子显碱性，能和$H^+$形成配位键，从而吸收HCl。

(4)根据分析可知，B→C的反应类型为取代反应。

(6)根据分析可知，E→F的化学方程式为  。

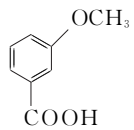
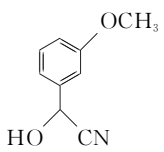
**【对点演练】**

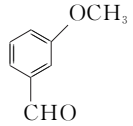
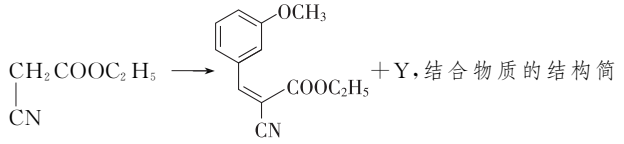
**1.** (1)$C_7H_8O_2$　羟基

(2)  　氧化反应　HCN、催化剂　加成反应

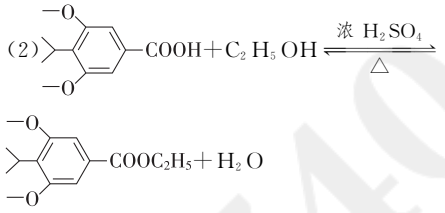
(3)$H_2O$

**[解析]** (1)由结构简式可知，化合物ⅰ的分子式为$C_7H_8O_2$，含有的官能团为羟基。

(2)醛基与新制$Cu(OH)_2$在加热条件下反应生成羧基，故反应生成的新物质为  。由反应生成的新物质为  可知，化合物ⅲ中的醛基与HCN在催化剂条件下发生加成反应。

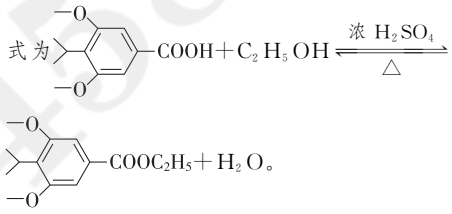
(3)ⅲ＋ⅵ→ⅶ＋Y，化学方程式为  ＋  ＋Y，结合物质的结构简式可知，ⅲ和ⅵ发生加成反应生成ⅶ和Y，反应前后原子个数守恒，故Y为$H_2O$。

**2.** (1)$C_7H_6O_4$

(2) 

(3) 　加成反应　NaOH水溶液　—OH　取代反应

**[解析]** (1)由A的结构简式可以得到A的分子式为$C_7H_6O_4$。

(2)C中含有羧基，可与乙醇发生酯化反应，反应的化学方程式为  。

(3)E的结构中有官能团氯原子及苯环结构，根据表格中$H_2$的提示，a中结构特征应当为 ，$H_2$与苯环加成，生成饱和的六元碳环结构，反应类型为加成反应；氯原子可以通过卤代烃的水解反应转化为羟基，可反应的试剂为NaOH水溶液，条件是加热，反应生成的新结构为—OH，反应类型为取代反应。

### 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】**

**例1** (1)4　$CH{\equiv}CCH_2CH_2CH(NH_2)C{\equiv}CH$或$CH{\equiv}CCH_2CH_2CH(NH_2)CH_2C{\equiv}CH$或$CH{\equiv}CCH_2CH_2CH(CH_2NH_2)C{\equiv}CH$或$CH{\equiv}CCH_2CH(CH_2CH_2NH_2)C{\equiv}CH$

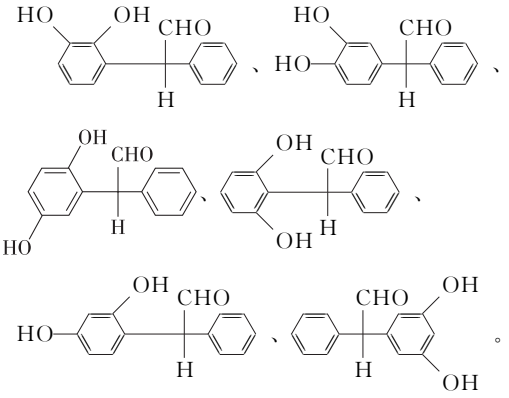
(2)9

**[解析]** (1)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$CH{\equiv}CCH_2CH_2CH(NH_2)C{\equiv}CH$、$CH{\equiv}CCH_2CH_2CH(NH_2)CH_2C{\equiv}CH$、$CH{\equiv}CCH_2CH_2CH(CH_2NH_2)C{\equiv}CH$、$CH{\equiv}CCH_2CH(CH_2CH_2NH_2)C{\equiv}CH$，共4种。(2)对于有机物Ⅰ的同分异构体，可以发生银镜反应说明含有醛基；含有

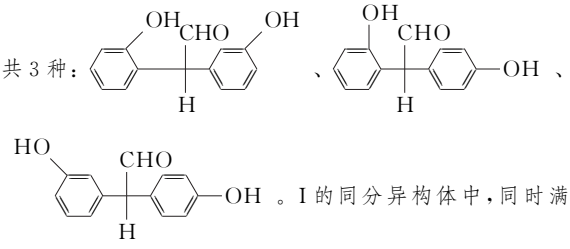
13376458740

手性碳原子，含有两个酚羟基，说明有一个饱和碳原子为手性碳原子，此碳原子连接一个醛基和两个苯环，两个羟基连接在苯环上有两种情况：

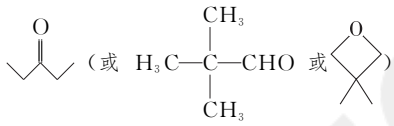
①两个羟基在同一苯环上，相当于一个苯环上连接三个取代基，两个相同、一个不相同，同分异构体共 6 种：



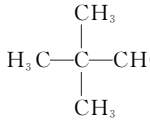
②两个羟基在不同苯环上，考虑到含有手性碳，同分异构体数目共 3 种：



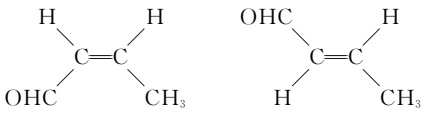
。Ⅰ的同分异构体中，同时满足条件的共有 9 种。

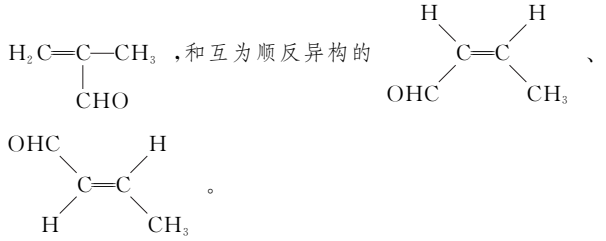
**例 2** (1)$C_5H_{10}O$  3-戊酮(或 2,2-二甲基丙醛或 3,3-二甲基氧杂环丁烷)

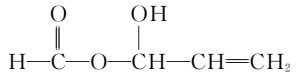
(2)＞ 正四面体形

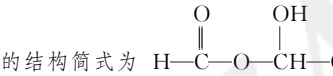
**[解析]** (1)化合物ⅰ( )的分子式为 $C_5H_{10}O$。 的不饱和度为 1，x 可形成碳碳双键或碳氧双键或一个环，化合物 x 为ⅰ的同分异构体，且在核磁共振氢谱上只有 2 组峰，说明分子中有对称结构，不对称的部分放在对称轴上，x 的结构简式含酮羰基时为 (或含醛基时为  或含环时为 )，其名称为 3-戊酮(或 2,2-二甲基丙醛或 3,3-二甲基氧杂环丁烷)。(2)根据非羟基氧越多，酸性越强，因此硒的两种含氧酸的酸性强弱为 $H_2SeO_4$＞$H_2SeO_3$。$SeO_4^{2-}$ 中 Se 价层电子对数为 $4+\frac{1}{2}(6+2-2\times4)=4$，其立体构型为正四面体形。

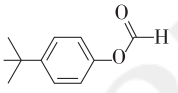
**【对点演练】**

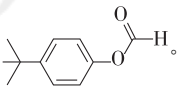
**1.** 4 

**[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 $C_4H_6O$ 的同分异构体有 4 种，分别是 $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CHO$ 、 

**2.** 

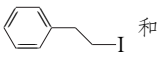
**[解析]** D 的分子式为 $C_4H_6O_3$，能发生银镜反应说明含有醛基或甲酸酯基，能发生水解反应说明含有酯基，含有 1 个手性碳，核磁共振氢谱显示为五组峰且峰面积之比为 2∶1∶1∶1∶1，故满足条件的结构简式为  。

**3.** 

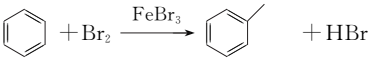
**[解析]** 该分子中有 2 个氧原子，除苯环外还有 5 个碳原子，因此，符合要求的 1 mol 同分异构体能与 2 mol NaOH 反应，其官能团只能是羧酸苯酚酯，再根据核磁共振氢谱显示为 4 组峰且峰面积之比为 9∶2∶2∶1 可得，符合全部要求的同分异构体应为  。

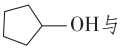
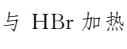
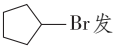
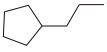
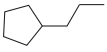
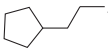
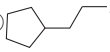
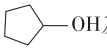
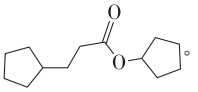
## 难点 3　有机合成路线设计

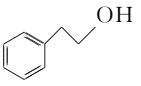
**【真题示例】**

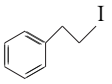
**例 1** (1)  和 $CH_3CH_2OH$

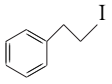
(2)$CH_2{=}CH_2+H_2O\xrightarrow[\text{加热、加压}]{\text{催化剂}}CH_3CH_2OH$

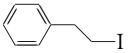
(3) 

**[解析]**  与 HBr 加热发生取代反应生成  ，②乙烯在催化剂作用下氧化生成 ，③  与  发生反应生成  ，④  发生取代反应生成  ，⑤  与  及 CO 反应生成  。

以苯、乙烯和 CO 为含碳原料，利用反应③和⑤的原理，合成化合物ⅷ。乙烯与水在催化剂加热加压条件下合成乙醇；乙烯在银催化作用下氧化生成环氧乙烷；苯在溴化铁催化作用下与溴生成溴苯，溴苯与环氧乙烷生成  ，再与

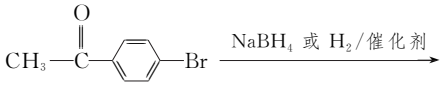
HI 反应生成  ，最后根据反应⑤的原理，

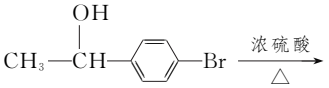
 与乙醇、CO 合成化合物 viii。

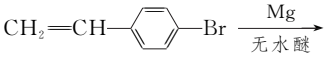
(1)最后一步反应中，有机反应物为  和 $CH_3CH_2OH$。

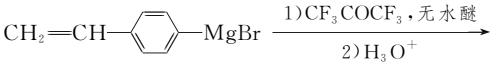
(2)相关步骤涉及烯烃制醇反应，其化学方程式为 $CH_2{=}CH_2+H_2O\xrightarrow[\text{加热、加压}]{\text{催化剂}}CH_3CH_2OH$。

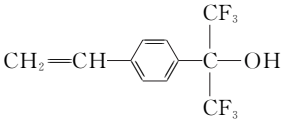
(3)从苯出发，第一步的化学方程式为 $+Br_2\xrightarrow{FeBr_3}$ $+HBr$。

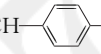
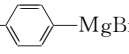
**例 2** 



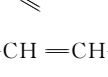


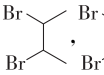
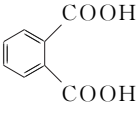




**[解析]** 根据题目给出的流程，先将原料中的羰基还原为羟基，后利用浓硫酸脱水生成碳碳双键得到 $CH_2{=}CH$—  —$Br$，随后与 Mg 在无水醚中反应生成中间产物 $CH_2{=}CH$—  —$MgBr$，最后与 $CF_3COCF_3$ 在无水醚中反应再水解生成目标化合物。

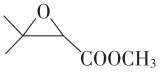
**【对点演练】**

**1.** (1) (2) $+2NaOH\xrightarrow[\triangle]{\text{乙醇}}$  $+2NaBr+2H_2O$

**[解析]** 以 2-丁烯为含碳原料，$CH_3$—$CH{=}CH$—$CH_3$ 发生加成反应生成  ， 发生消去反应生成 $CH_2{=}CH$—$CH{=}CH_2$，之后和 $CH_3$—$CH{=}CH$—$CH_3$ 发生加成反应生成 ，然后发生类似题给路线中的反应⑤，得到 ，最终将苯环上的甲基氧化，得到目标产物  。

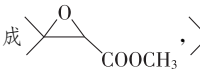
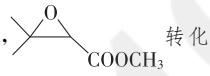
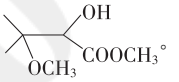
(1)反应过程中生成的苯的同系物为 。

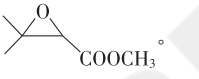
(2)相关步骤涉及卤代烃的消去反应，其化学方程式为 $+2NaOH\xrightarrow[\triangle]{\text{乙醇}}$  $+2NaBr+2H_2O$。

**2.** (1) 

(2)$CH_3CH{=}CH_2+HBr\longrightarrow CH_3CHBrCH_3$，

$CH_3CHBrCH_3+NaOH\xrightarrow[\triangle]{\text{水}}CH_3CHOHCH_3+NaBr$

**[解析]** $CH_3CH{=}CH_2$ 和 HBr 发生加成反应生成 $CH_3CHBrCH_3$，再在氢氧化钠水溶液条件下发生取代反应引入羟基得到 $CH_3CHOHCH_3$，$CH_3CHOHCH_3$ 氧化为 $CH_3COCH_3$，$CH_3COCH_3$ 和 发生已知 Ⅱ 反应生成  ，  转化为  。

(1)由分析可知，最后一步反应中的有机反应物为  。

(2)步骤中涉及烯烃制醇的反应，其化学方程式为 $CH_3CH{=}CH_2+HBr\longrightarrow CH_3CHBrCH_3$，$CH_3CHBrCH_3+NaOH\xrightarrow[\triangle]{\text{水}}CH_3CHOHCH_3+NaBr$。

## 思维模型构建——有机化学基础

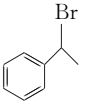
**【思维模型构建】**

(1)$C_8H_8$　苯乙烯

(2)(酮)羰基　$H_3C$— —$CHO$

(3)ACD

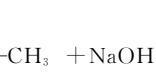
(4)①$H_2$；催化剂、加热　加成反应(或还原反应)

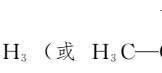
②HBr、加热 

(5)① 　②$CH_3CH{=}CH_2$

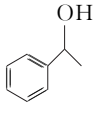
(6)① $+CH_3COOH\underset{\triangle}{\overset{\text{浓硫酸}}{\rightleftharpoons}}$

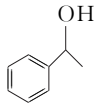
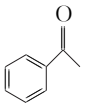
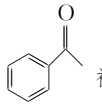
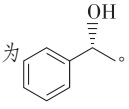
$CH_3COOCH(CH_3)_2+H_2O$

②  $+NaOH\xrightarrow[\triangle]{\text{水}}NaBr+$

 (或  $+NaOH\xrightarrow[\triangle]{\text{醇}}$

$NaBr+H_2O+CH_3CH{=}CH_2$)

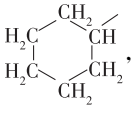
**[解析]** 苯乙烯的碳碳双键先与水加成得到  ，

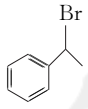

上的羟基发生催化氧化得到Ⅱ，Ⅰ转化为Ⅱ的本质是苯乙烯被 $O_2$ 氧化为  ，Ⅱ转化为Ⅲ的本质是  被葡萄糖还原为  。

(1)由Ⅰ的结构可知，其分子式为 $C_8H_8$，名称为苯乙烯。

(2)由Ⅱ的结构可知，其含氧官能团为(酮)羰基；化合物Ⅱ的某同分异构体含有苯环，在核磁共振氢谱图上只有4组峰，且能够发生银镜反应，即具有4种等效氢，含有醛基，符合条件的结构简式为 $H_3C$— —CHO 。

(3)由化合物Ⅰ到Ⅱ的转化中，Ⅰ的碳碳双键断裂，Ⅱ中有碳氧双键形成，故A正确；葡萄糖为 $HOCH_2$—$(CHOH)_4$CHO，被氧化为葡萄糖酸：$HOCH_2$—$(CHOH)_4$COOH，葡萄糖酸中的羧基和羟基发生酯化反应生成葡萄糖酸内酯，由该过程可知，葡萄糖被氧化，Ⅱ被还原，故B错误；葡萄糖分子有多个羟基，能与水分子形成氢键，使得葡萄糖易溶于水，故C正确；化合物Ⅱ中碳氧双键转化为化合物Ⅲ中碳氧单键，该C原子杂化方式由 $sp^2$ 转化为 $sp^3$，且该C原子为手性碳原子，O原子的杂化方式由 $sp^2$ 转化为 $sp^3$，故D正确。

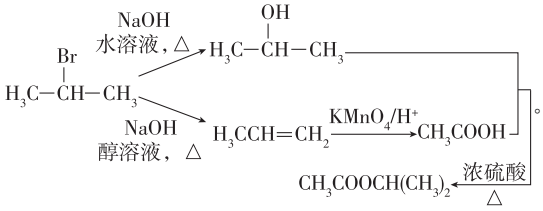
(4)①由Ⅲ的结构可知，Ⅲ中的苯环与 $H_2$ 加成所得新结构为  ，反应试剂、条件为 $H_2$，催化剂、加热，反应类型为加成反应(或还原反应)。

②Ⅲ可发生多种取代反应，如：Ⅲ与HBr在加热的条件下反应，羟基被Br原子取代，反应试剂、条件为HBr，加热，反应形成的新结构为  (或与羧酸的酯化反应也可)。

(5)原子利用率100%的反应制备 $HOCH(CH_3)_2$，反应类型应为加成反应。

①若反应物之一为非极性分子，该物质应为 $H_2$，即该反应为 $H_3C$—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—$CH_3$ 与 $H_2$ 加成。②若反应物之一为V形结构分子，该物质应为 $H_2O$，即该反应为 $CH_3CH{=}CH_2$ 与 $H_2O$ 加成。

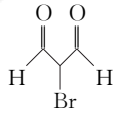
(6)由目标产物逆推，需要 $CH_3COOH$ 和 $H_3C$—$\overset{OH}{\overset{|}{C}}H$—$CH_3$，则 $H_3C$—$\overset{Br}{\overset{|}{C}}H$—$CH_3$ 与NaOH水溶液在加热条件下反应得到 $H_3C$—$\overset{OH}{\overset{|}{C}}H$—$CH_3$，$H_3C$—$\overset{Br}{\overset{|}{C}}H$—$CH_3$ 与NaOH醇溶液在加热条件下反应得到 $CH_3CH{=}CH_2$，$CH_3CH{=}CH_2$ 被酸性高锰酸钾溶液氧化为 $CH_3COOH$，最后 $H_3C$—$\overset{OH}{\overset{|}{C}}H$—$CH_3$ 和 $CH_3COOH$ 在浓硫酸作催化剂、加热的条件下发生酯化反应生成 $CH_3COOCH(CH_3)_2$，具体合成路线如下：



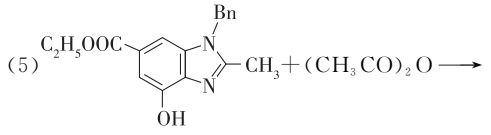

①最后一步为 $H_3C$—$\overset{OH}{\overset{|}{C}}H$—$CH_3$ 和 $CH_3COOH$ 在浓硫酸作催化剂、加热的条件下发生酯化反应生成 $CH_3COOCH(CH_3)_2$，反应化学方程式为 $H_3C$—$\overset{OH}{\overset{|}{C}}H$—$CH_3$ $+CH_3COOH \underset{\triangle}{\overset{\text{浓硫酸}}{\rightleftharpoons}}$ $CH_3COOCH(CH_3)_2+H_2O$。

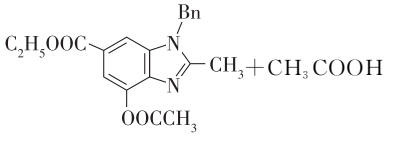
②第一步的化学方程式为 $H_3C$—$\overset{Br}{\overset{|}{C}}H$—$CH_3$ $+NaOH \xrightarrow[\triangle]{\text{水}}$ $NaBr+$ $H_3C$—$\overset{OH}{\overset{|}{C}}H$—$CH_3$ 或 $H_3C$—$\overset{Br}{\overset{|}{C}}H$—$CH_3$ $+NaOH \xrightarrow[\triangle]{\text{醇}}$ $NaBr+H_2O+CH_3CH{=}CH_2$。

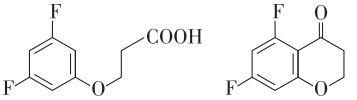
**【核心素养提升】**

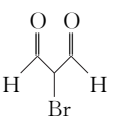
**1.** (1)  (2)(酚)羟基　羧基

(3)取代反应　(4)6

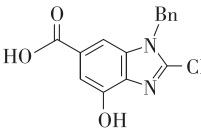
(5) 

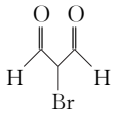


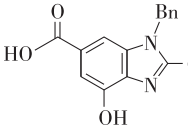
(6) 

**[解析]** 有机物A与有机物B发生反应生成有机物C，根据有机物B的分子式和(1)中的已知条件，结合有机物A、C的结构简式可知，有机物B的结构为  ；有机物C与有机物D发生反应生成有机物E；有机物E在醋酸酐的作用下发生成环反应生成有机物F；有机物F发生两步连续反应生成有机物G，根据有机物G的分子式和有机物H的结构简式

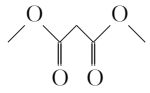
1837645740

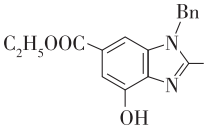
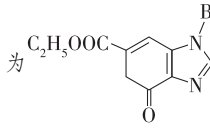
可以推出，有机物 G 的结构为  ；有机物 G 发生两步反应生成有机物 H，将羧基中的—OH 取代为次氨基结构；有机物 H 与有机物 I 发生取代反应，将有机物 H 中酚羟基上的氢原子取代生成有机物 J；最后有机物 J 发生取代反应将结构中的 Bn 取代为 H。

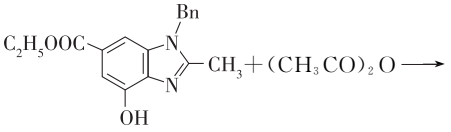
(1)根据分析，有机物 B 的结构为  。

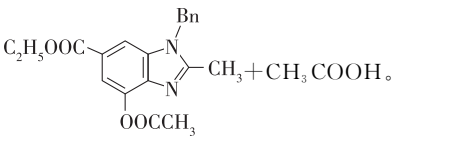
(2)根据分析，有机物 G 的结构为  ，其含氧官能团为(酚)羟基和羧基。

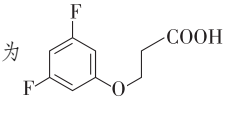
(3)根据分析，J→K 的反应是将 J 中的 Bn 取代为 H 的反应，反应类型为取代反应。

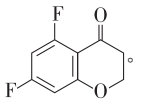
(4)D 的同分异构体中，与 D 的官能团完全相同，说明有酯基的存在，且水解后生成丙二酸，说明主体结构中含有  ；根据 D 的分子式，剩余的 C 原子数为 5，剩余 H 原子数为 12，因同分异构体中只含有酯基，则不能将 H 原子单独连接在某一端的 O 原子上，因此将 5 个碳原子拆分：当一侧连接甲基时，另一侧连接—$C_4H_9$，—$C_4H_9$ 有 4 种同分异构体；当一侧连接乙基时，另一侧连接—$C_3H_7$，—$C_3H_7$ 有 2 种同分异构体，故满足条件的同分异构体有 4+2=6 种。

(5)根据已知条件和题目中的三步反应，第③步反应为酚羟基与乙酸酐的取代反应，则有机物 Y 为  ，根据异构化原理，有机物 X 的结构为  ，则第①步反应为 E 中羧基与咪唑成环反应。反应第③步的化学方程式为



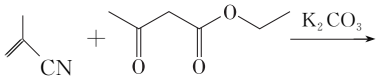


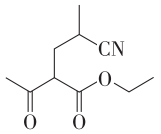
(6)结合 E→X 的反应，已给反应物被氧化，羟基转化为羧基，再成六元环得到(酮)羰基，将(酮)羰基还原得到化合物 I，则 M 的结构简式为  ，N 的结构简式为



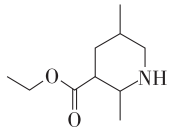
**2.** (1)NaOH 溶液(或其他碱液、强氧化剂、络合剂等)

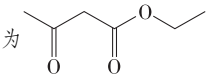
(2)2-甲基-2-丙烯腈(或甲基丙烯腈或异丁烯腈)　d

(3)bc　(4) 



(5)共轭结构使 G 比亚胺稳定或生成 G 的反应活化能更小

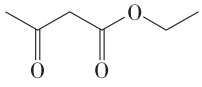
(6)氨基质子化之后可以保护氨基，避免氨基与酮羰基反应生成亚胺 

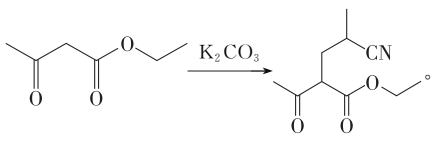
**[解析]** 有机物 A 与 HCN 在催化剂的作用下发生加成反应生成有机物 B，有机物 B 在 $Al_2O_3$ 的作用下发生消去反应生成有机物 C，有机物 C 与 $C_6H_{10}O_3$ 发生反应生成有机物 D，根据有机物 D 的结构可以推测，$C_6H_{10}O_3$ 的结构为  ，有机物 D 发生两步连续的反应生成有机物 E，有机物 D 中的氰基最终反应为—$CH_2NH_2$ 结构，最后有机物 E 发生取代反应生成有机物 F 和乙醇。

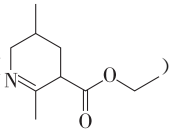
(1)有机物 A→B 的反应中有 HCN 参加反应，HCN 有毒，需要用碱液、强氧化剂、络合剂等吸收，可用的吸收剂为 NaOH 溶液等。

(2)根据有机物 C 的结构，可知其名称为 2-甲基-2-丙烯腈(甲基丙烯腈、异丁烯腈)，该物质可以与甲醇在酸性溶液中发生反应生成甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯经聚合反应制得有机玻璃。

(3)根据分析，有机物 A 反应生成有机物 B 的反应为加成反应，有机物 B 生成有机物 C 的反应为消去反应，有机物 E 生成有机物 F 的反应为取代反应，故答案选 bc。

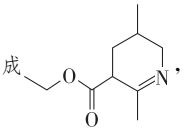
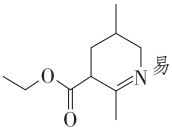
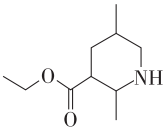
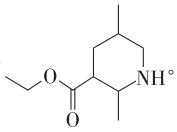
(4)根据分析，有机物 C 与  发生加成反应生成有机物 D，反应的化学方程式为 +



(5)羰基与氨基发生反应生成亚胺(  )，从结构角度看，有机物 G 具有更高的共轭结构，性质更稳定，亚胺容易发生重排反应生成有机物 G；从动力学角度看，生成 G 的活

13764588740

化能更小，更有利于形成 G。

(6)—CN 与 $H_2$ 发生加成反应生成氨基，氨基质子化之后可以保护氨基，使其不与酮羰基反应生成亚胺；若催化加氢时，不加入酸，氨基与酮羰基发生反应生成  ，  易被还原为  ，因此分子式为 $C_{10}H_{19}NO_2$ 的有机物 H 的结构为  。

## 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】**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 2**　A　**【解析】**眼睛溅进酸液，先用大量水冲洗，再立即送医院诊治，故 A 错误；皮肤溅上碱液，立即用大量水冲洗，再用 2% 的硼酸中和残余的碱，故 B 正确；电器起火，先切断电源，再用二氧化碳灭火器灭火，故 C 正确；活泼金属会与水反应，所以燃烧起火，用灭火毯(石棉布)灭火，故 D 正确。

**例 3**　A　**【解析】**碱式滴定管排气泡时，把橡皮管向上弯曲，出口向上倾斜，轻轻挤压玻璃珠附近的橡皮管使溶液从尖嘴冲出，气泡随之排出，A 符合操作规范；用试管加热溶液时，试管夹应夹在距离管口的$\frac{1}{3}$处，B 不符合操作规范；实验室中，盐酸和 NaOH 要分开存放，有机物和无机物要分开存放，C 不符合操作规范；用滴管滴加溶液时，滴管不能伸入试管内部，应悬垂在试管口上方滴加，D 不符合操作规范。

**例 4**　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。

**【最新模拟 · 精准练】**

**1.**　A　**【解析】**将 X 射线衍射技术用于有机化合物晶体结构的测定，可以获得更为直接而详尽的结构信息，X 射线衍射已成为物质结构测定的一种重要技术，可通过 X 射线衍射获得青蒿素的分子结构，故 A 正确；用广泛 pH 试纸测得的某溶液的 pH 只能为整数，故 B 错误；海水中没有碘单质，所以不能用淀粉溶液检验海水中的碘元素，故 C 错误；高锰酸钾可氧化橡胶，所以应选 25 mL 酸式滴定管量取高锰酸钾溶液，故 D 错误。

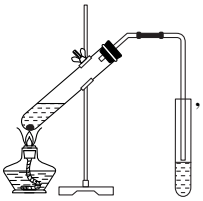
**2.**　C　**【解析】**钾、白磷等物质易燃烧，为防止发生火灾，实验中可将未用完的钾、白磷放回原试剂瓶，A 正确。电石与水的反应非常剧烈，为了减缓反应速率，可用饱和食盐水代替水，B 正确。加热使碘升华，但铁粉会与碘反应生成 $FeI_2$，C 错误。银氨溶液与乙醇互溶；与乙醛反应有银镜生成；与乙酸乙酯不反应，不互溶，乙酸乙酯在上层；与溴苯不反应，不互溶，溴苯在下层；现象各不相同，可以鉴别，D 正确。

**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】**利用浓盐酸和二氧化锰反应制氯气需要加热，图中缺少加热装置，且分液漏斗内应盛装浓盐酸，不能达到预期目的，A 符合题意；实验室制得的氯气中有 HCl 杂质，可以通过饱和食盐水洗气除杂，再通过无水氯化钙干燥，可以达到净化、干燥 $Cl_2$ 的目的，B 不符合题意；氯气的密度大于空气，能用向上排空气法收集，可以达到预期目的，C 不符合题意；$H_2$ 可以在氯气中安静地燃烧，产生苍白色火焰，瓶口产生白雾，氯气将氢气氧化，验证了氯气的氧化性，D 不符合题意。

**例 2**　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  ，连接好装置，用酒精灯小心加热，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 $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \underset{\triangle}{\overset{\text{浓硫酸}}{\rightleftharpoons}} CH_3COOCH_2CH_3 +$

$H_2O$，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$Cu(OH)_2$沉淀，继续滴加氨水，沉淀溶解得到深蓝色的$[Cu(NH_3)_4]SO_4$溶液，发生反应的总化学方程式为$CuSO_4+4NH_3\cdot H_2O=\!=\!=[Cu(NH_3)_4]SO_4+4H_2O$，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$Fe(OH)_3$胶体，反应的化学方程式为$FeCl_3+3H_2O\xlongequal{\triangle}Fe(OH)_3$(胶体)$+3HCl$，D项能实现实验目的。

**例3** A **【解析】** 粗苯甲酸中含有少量氯化钠和泥沙，需要利用重结晶来提纯苯甲酸，具体操作为加热溶解、趁热过滤和冷却结晶，此时利用的玻璃仪器有酒精灯、漏斗、烧杯、玻璃棒，A选项装置选择不合理；蒸馏法需要用到温度计以测量蒸气温度、蒸馏烧瓶用来盛装混合溶液、锥形瓶用于盛装收集到的馏分，B选项装置选择合理；浓硫酸催化乙醇制乙烯需要控制反应温度为170 ℃，蒸馏烧瓶盛装乙醇和浓硫酸，利用温度计测量反应体系的温度，C选项装置选择合理；酸碱滴定法测定NaOH溶液浓度，需用酸式滴定管、碱式滴定管、锥形瓶等，D选项装置选择合理。

**例4** B **【解析】** $NH_3$极易溶于水，溶于水后圆底烧瓶内压强减小，从而产生喷泉，故A可以达到预期目的；$P_2O_5$为酸性氧化物，$NH_3$具有碱性，两者可以发生反应，故不可以用$P_2O_5$干燥$NH_3$，故B不能达到预期目的；$NH_3$的密度比空气小，可采用向下排空气法收集，故C可以达到预期目的；CaO与浓氨水混合后，CaO与水反应并放出大量的热，促使$NH_3$挥发，可用此装置制备$NH_3$，故D可以达到预期目的。

**【最新模拟·精准练】**

**1.** C **【解析】** A项中仪器为蒸发皿，A项错误；B项中仪器为圆底烧瓶，B项错误；C项中仪器为分液漏斗，分液时将磨口瓶塞上的凹槽对准漏斗口颈上的小孔，故C正确；该仪器为球形干燥管，洗气除杂实验中将气体从大口通入，故D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　简单实验方案的评价

**【经典真题·明考向】**

**例1** A **【解析】** 若溶液中含有$Fe^{2+}$，可以与$K_3[Fe(CN)_6]$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】** 加入NaOH溶液共热，$CH_3CH_2X$(卤代烃)发生水解，检验卤素离子应在酸性溶液中，加入$AgNO_3$溶液前没有加硝酸酸化，不能利用硝酸银检验，A错误；K与$CuSO_4$溶液反应时，K先与水反应生成氢氧化钾，氢氧化钾再与$CuSO_4$发生复分解反应生成氢氧化铜，得不到红色固体，B错误；钠与乙醇本身就能反应放出$H_2$，故向乙醇中加入一小粒金属钠，观察是否有气体生成，不能检验乙醇中是否含有水，C错误；加入盐酸除去$Na_2SO_3$，再加入$BaCl_2$溶液，若有白色沉淀生成则说明$Na_2SO_3$中含有$Na_2SO_4$，从而证明$Na_2SO_3$已氧化变质，D正确。

**2.** B **【解析】** 浓硫酸使蔗糖脱水后，碳与浓硫酸发生氧化还原反应生成二氧化硫，由现象可知浓硫酸具有脱水性和强氧化性，A错误；由现象先变为红棕色可知$SO_2$与$Fe^{3+}$反应生成$[Fe(SO_2)_6]^{3+}$的速率比发生氧化还原反应的速率快，最后逐

渐变为浅绿色，说明氧化还原反应生成亚铁离子的平衡常数更大，B正确；该过程中稀硫酸体现的是酸性，C错误；生成的CuS沉淀不溶于硫酸，不能证明$H_2S$酸性比硫酸强，D错误。

**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 mol·$L^{-1}$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。

**4.** A **【解析】** 将乙醇和浓硫酸混合溶液加热到170 ℃，除产生乙烯气体外，还有乙醇蒸气、$CO_2$、$SO_2$等杂质，故需先通过氢氧化钠溶液洗气，除去杂质气体，再通入溴水中，溴水褪色，则说明有乙烯生成，A正确；常温下Fe遇浓硝酸发生钝化，浓硝酸的氧化性强于稀硝酸，B错误；电离平衡常数越大，酸性越强，所以酸性强弱顺序为$H_2CO_3>HClO>HCO_3^-$，向饱和HClO溶液中滴加碳酸钠溶液，根据强酸制弱酸原理，可发生反应：$HClO+CO_3^{2-}=\!=\!=HCO_3^-+ClO^-$，由于没有生成$CO_2$，所以无明显现象，但HClO与碳酸钠发生了反应，C错误；向少量FeS悬浊液中加入足量饱和$MnCl_2$溶液，因为$Mn^{2+}$足量，与悬浊液中的$S^{2-}$反应生成MnS，MnS沉淀不是由FeS转化得到的，不能证明$K_{sp}(FeS)>K_{sp}(MnS)$，D错误。

## 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$Cl_2$ $Br_2+K_2C_2O_4\xlongequal{\triangle}2KBr+2CO_2\uparrow$

（2）蒸发皿 $2MnO_4^-+10I^-+16H^+\xlongequal{\triangle}2Mn^{2+}+5I_2+8H_2O$

（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，$Br_2+K_2C_2O_4\xlongequal{\triangle}2KBr+2CO_2\uparrow$、$I_2+K_2C_2O_4\xlongequal{\triangle}2KI+2CO_2\uparrow$，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$Br_2+K_2C_2O_4\xlongequal{\triangle}2KBr+2CO_2\uparrow$。

（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$2MnO_4^-+10I^-+16H^+\xlongequal{\triangle}2Mn^{2+}+5I_2+8H_2O$；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）aefbcgh 将玻璃塞上的凹槽对准漏斗颈部的小孔

（2）使氨盐水雾化，可增大与二氧化碳的接触面积，从而提高产率（或其他合理答案）

（3）$NH_3\cdot H_2O+NaCl+CO_2=\!=\!=NH_4Cl+NaHCO_3\downarrow$

**【解析】** （1）制备$NaHCO_3$的原理是向饱和氨盐水中通入$CO_2$，A为$CO_2$的发生装置，制得的$CO_2$中含有$H_2O$、HCl，

通过D除去HCl，再通过B制备$NaHCO_3$，最后用E吸收逸出的气体，正确的连接顺序为aefbcgh。为使A中分液漏斗内的稀盐酸顺利滴下，可将分液漏斗上部的玻璃塞打开或将分液漏斗上部玻璃塞上的凹槽与分液漏斗上口颈部的小孔对齐。

(2)B中使用雾化装置，可以增大饱和氨盐水和$CO_2$的接触面积，增加$CO_2$的吸收效率，从而提高产率(或其他合理答案)。

(3)生成$NaHCO_3$的总反应的化学方程式为$NaCl+NH_3\cdot H_2O+CO_2=\!=\!=NaHCO_3\downarrow+NH_4Cl$。

**2.** (1)空气(或氧气)　$CH_3OH+CuO\xrightarrow{\triangle}HCHO+H_2O+Cu$

(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$CH_3OH+CuO\xrightarrow{\triangle}HCHO+H_2O+Cu$。

(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Y→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 ℃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$CH_3COOH+CH_3CH_2OH\underset{\triangle}{\overset{NaHSO_4}{\rightleftharpoons}}CH_3COOC_2H_5+H_2O$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$0.1\ mol\times88\ g\cdot mol^{-1}=8.8\ g$，则该实验乙酸乙酯的产率为$\frac{6.60\ g\times98.0\%}{8.8\ g}\times100\%=73.5\%$。

**例2**　(1)$2Al+2OH^-+6H_2O=\!=\!=2[Al(OH)_4]^-+3H_2\uparrow$

(2)取最后一次洗涤液于试管中，若用pH试纸测得pH=7，则证明洗涤干净，若测得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$2Al+2OH^-+6H_2O=\!=\!=2[Al(OH)_4]^-+3H_2\uparrow$。(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pH=7，则证明洗涤干净，若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)恒压滴液漏斗　增大 $SO_2$ 的溶解度、增大 $H_2SO_3$ 的浓度,同时为步骤Ⅱ提供低温

(2)防止过多的 $MnO_2$ 与 $H_2SO_3$ 反应生成 $MnSO_4$,同时防止反应太快、放热太多、不利于控制温度低于 10 ℃

(3)除去过量的 $SO_2$(或 $H_2SO_3$)

(4)静置,向上层清液中继续滴加几滴饱和 $Na_2CO_3$ 溶液,若不再产生沉淀,说明 $Mn^{2+}$ 已沉淀完全

(5)D　A　E

**[解析]** 步骤Ⅱ中 $MnO_2$ 与 $H_2SO_3$ 在低于 10 ℃时反应生成 $MnS_2O_6$,反应的化学方程式为 $MnO_2+2H_2SO_3 \xlongequal{} MnS_2O_6+2H_2O$,步骤Ⅲ中滴加饱和 $Ba(OH)_2$ 溶液除去过量的 $SO_2$(或 $H_2SO_3$),步骤Ⅳ中滴入饱和 $Na_2CO_3$ 溶液发生反应 $MnS_2O_6+Na_2CO_3 \xlongequal{} MnCO_3\downarrow+Na_2S_2O_6$,经过滤得到 $Na_2S_2O_6$ 溶液,步骤Ⅴ中 $Na_2S_2O_6$ 溶液经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥得到 $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$。

(1)根据仪器 a 的特点知,仪器 a 为恒压滴液漏斗;步骤Ⅰ中采用冰水浴是为了增大 $SO_2$ 的溶解度、增大 $H_2SO_3$ 的浓度,同时为步骤Ⅱ提供低温。

(2)由于 $MnO_2$ 具有氧化性、$SO_2$(或 $H_2SO_3$)具有还原性,步骤Ⅱ应分数次加入 $MnO_2$,原因是防止过多的 $MnO_2$ 与 $H_2SO_3$ 反应生成 $MnSO_4$,同时防止反应太快、放热太多、不利于控制温度低于 10 ℃。

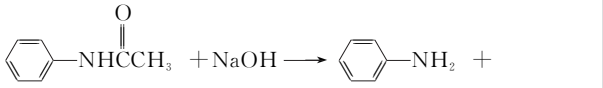
(3)步骤Ⅲ中滴加饱和 $Ba(OH)_2$ 溶液的目的是除去过量的 $SO_2$(或 $H_2SO_3$),防止后续反应中 $SO_2$ 与 $Na_2CO_3$ 溶液反应,增加饱和 $Na_2CO_3$ 溶液的用量,并使产品中混有杂质。

(4)步骤Ⅳ中生成 $MnCO_3$ 沉淀,判断 $Mn^{2+}$ 已沉淀完全的操作是静置,向上层清液中继续滴加几滴饱和 $Na_2CO_3$ 溶液,若不再产生沉淀,说明 $Mn^{2+}$ 已沉淀完全。

(5)步骤Ⅴ的正确操作或现象:将滤液倒入蒸发皿中→用酒精灯加热→用玻璃棒不断搅拌→蒸发皿中出现少量晶体→停止加热→等待蒸发皿冷却→过滤、洗涤、干燥得到 $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$,括号中依次填入 D、A、E。

**2.** (1)平衡装置中压强

(2)防止反应过程中苯胺被氧化

(3)  $+NaOH \longrightarrow$  $+CH_3COONa$

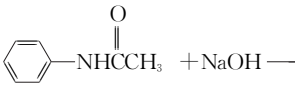
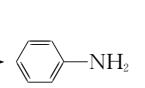
(4)$CH_3COOH$　使蒸出的乙酸回流,提高原料利用率

(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,反应的化学方程式为  $+NaOH \longrightarrow$  $+CH_3COONa$。

(4)先将温度维持在 100～105 ℃,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　实验方案的设计

**【真题示例】**

**例**　(1)$418(T_1-T_0)$

(2)①>　②$-20.9(b-a)$ kJ·mol$^{-1}$ 或 $-41.8(c-a)$ kJ·mol$^{-1}$

(3)抑制 $Fe^{3+}$ 水解　$Fe+2H^+ \xlongequal{} Fe^{2+}+H_2\uparrow$　将一定量的 Cu 粉加入一定浓度的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中反应,测量反应热,计算得到反应 $Cu(s)+Fe_2(SO_4)_3(aq) \xlongequal{} CuSO_4(aq)+2FeSO_4(aq)$ 的焓变 $\Delta H_1$;根据(3)中实验计算得到反应 $Fe(s)+CuSO_4(aq) \xlongequal{} Cu(s)+FeSO_4(aq)$ 的焓变 $\Delta H_2$;根据盖斯定律计算得到反应 $Fe(s)+Fe_2(SO_4)_3(aq) \xlongequal{} 3FeSO_4(aq)$ 的焓变为 $\Delta H_1+\Delta H_2$

**[解析]** (1)由 $Q=c\rho V_{总} \cdot \Delta T$ 可得 $Q=4.18\ J \cdot g^{-1} \cdot ℃^{-1} \times 1.0\ g \cdot mL^{-1} \times (50\ mL+50\ mL) \times (T_1-T_0)\ ℃=418(T_1-T_0)$ J。(2)100 mL 0.20 mol·L$^{-1}$ $CuSO_4$ 溶液含有溶质的物质的量为 0.02 mol,1.20 g Fe 粉和 0.56 g Fe 粉的物质的量分别为 0.021 mol、0.01 mol,实验ⅰ中有 0.02 mol $CuSO_4$ 发生反应,实验ⅱ中有 0.01 mol $CuSO_4$ 发生反应,实验ⅰ放出的热量多,则 $b>c$;若按实验ⅰ进行计算,$\Delta H=-\dfrac{4.18\times1.0\times100\times(b-a)}{1000\times0.02}$ kJ·mol$^{-1}=-20.9(b-a)$ kJ·mol$^{-1}$;若按实验ⅱ进行计算,$\Delta H=-\dfrac{4.18\times1.0\times100\times(c-a)}{1000\times0.01}$ kJ·mol$^{-1}=-41.8(c-a)$ kJ·mol$^{-1}$。(3)$Fe^{3+}$ 易水解,为防止 $Fe^{3+}$ 水解,在配制 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液时需加入酸;用 pH 试纸测得 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液的 pH 不大于 1 说明溶液呈强酸性,向少量 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中加入 Fe 粉,溶液颜色变浅的同时有气泡即氢气产生,说明溶液中还存

在 Fe 与酸的反应，其离子方程式为 $Fe+2H^+=\!=\!=Fe^{2+}+H_2\uparrow$；乙同学根据相关原理，重新设计优化的实验方案的重点为如何防止 Fe 与酸反应产生的影响，可以借助盖斯定律，设计分步反应来实现 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液与 Fe 的反应，故可将一定量的 Cu 粉加入一定浓度的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中反应，测量反应热，计算得到反应 $Cu(s)+Fe_2(SO_4)_3(aq)=\!=\!=CuSO_4(aq)+2FeSO_4(aq)$ 的焓变 $\Delta H_1$；根据(3)中实验计算得到反应 $Fe(s)+CuSO_4(aq)=\!=\!=Cu(s)+FeSO_4(aq)$ 的焓变 $\Delta H_2$；根据盖斯定律计算得到反应 $Fe(s)+Fe_2(SO_4)_3(aq)=\!=\!=3FeSO_4(aq)$ 的焓变为 $\Delta H_1+\Delta H_2$。

**【对点演练】**

**1.** 向其中加入足量稀盐酸，振荡、静置，滴加 $BaCl_2$ 溶液　出现白色沉淀　加入酸性 $KMnO_4$ 溶液，充分振荡　溶液褪色

**[解析]** 证明焦亚硫酸钠样品已氧化变质实际上就是检验固体溶解得到的溶液中含有的硫酸根离子，具体操作为向其中加入足量稀盐酸，振荡、静置排除亚硫酸氢根离子或亚硫酸根离子的干扰，再滴加氯化钡溶液，溶液中会有硫酸钡白色沉淀生成说明样品已被氧化；证明样品未完全氧化变质实际上就是检验固体溶解得到的溶液中含有亚硫酸氢根离子，具体操作为加入酸性高锰酸钾溶液，充分振荡，溶液褪色说明溶液中含有亚硫酸氢根离子，样品未完全被氧化。

**2.** (1)$2Fe^{3+}+SO_3^{2-}+H_2O=\!=\!=SO_4^{2-}+2Fe^{2+}+2H^+$

(2)①15.0　②发生氧化还原反应 $2Fe^{3+}+SO_3^{2-}+H_2O=\!=\!=SO_4^{2-}+2Fe^{2+}+2H^+$，生成 $H^+$ 使溶液的 pH 下降，而 $Fe^{3+}$ 不断被消耗，$Fe^{3+}$ 水解产生的 $H^+$ 减少，使溶液的 pH 升高，二者程度相当，最终溶液的 pH 基本不变　③$2FeCl_3+3Na_2SO_3+3H_2O=\!=\!=2Fe(OH)_3\downarrow+3SO_2\uparrow+6NaCl$　④分别加入少量的铁氰化钾溶液(或盐酸酸化的氯化钡溶液)，产生蓝色沉淀(或白色沉淀)

**[解析]** (1)由实验现象可知，预测现象 1 发生的反应为氯化铁溶液与亚硫酸钠溶液反应生成氯化亚铁、硫酸钠和盐酸，反应的离子方程式为 $2Fe^{3+}+SO_3^{2-}+H_2O=\!=\!=SO_4^{2-}+2Fe^{2+}+2H^+$。

(2)①由探究实验变量唯一化原则可知，实验时溶液的总体积应保持不变，则由表格数据可知，$a=40.0-25.0=15.0$。

②由实验现象可知，实验 ⅱ～ⅳ 中发生的反应为氯化铁溶液与亚硫酸钠溶液反应生成氯化亚铁、硫酸钠和盐酸，反应生成的氢离子使溶液的 pH 下降，而溶液中铁离子不断被消耗，$Fe^{3+}$ 水解产生的氢离子浓度减少，使溶液的 pH 升高，当二者程度相当时，溶液的 pH 基本不变。

③由实验 ⅵ 和 ⅶ 的实验现象可知，氯化铁溶液与亚硫酸钠溶液发生双水解反应生成氯化钠、氢氧化铁沉淀和二氧化硫气体，反应的化学方程式为 $2FeCl_3+3Na_2SO_3+3H_2O=\!=\!=2Fe(OH)_3\downarrow+3SO_2\uparrow+6NaCl$。

④若实验 ⅵ 和 ⅶ 中发生的反应除发生双水解反应外，还发生氧化还原反应，溶液中应该有能与铁氰化钾溶液反应生成蓝色沉淀的亚铁离子和能与盐酸酸化的氯化钡溶液生成白色沉淀的硫酸根离子，证明猜想的实验操作为分别取实验 ⅵ 和 ⅶ 中上层清液于试管中，加入少量的铁氰化钾溶液(或盐酸酸化的氯化钡溶液)，产生蓝色沉淀(或白色沉淀)。

## 思维模型构建——化学综合实验

**【思维模型构建】**

(1)NaOH(其他合理答案也可)

(2)S　(3)①ⅰ. BD　ⅱ. $\frac{c_1V_1}{V_0}$　②20.0　6∶5

(4)③ⅱ. 过量稀盐酸　有气泡产生　ⅲ. $BaCl_2$ 溶液

⑤将略大于 1.36 g 硫酸钙加入 100.0 mL 0.100 mol·$L^{-1}$ $Na_2CO_3$ 溶液中，在 25 ℃和搅拌条件下，利用 pH 计测得体系的 pH，当 pH 不变时，加入 $Na_2SO_4$ 固体，若 pH 变大，说明反应(Ⅰ)平衡已建立

**[解析]** 探究反应 $CaSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons CaCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$(Ⅰ)中 $Na_2CO_3$ 溶液的浓度对反应速率的影响，通过 HCl 与 $Na_2CO_3$ 的滴定反应，来测量 $Na_2CO_3$ 浓度的变化量，从而计算平均反应速率；探究反应 $CaSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons CaCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$ 平衡的建立，利用 $CO_3^{2-}$ 水解使溶液呈碱性的性质，通过测定 pH 来判断 $CO_3^{2-}$ 浓度的变化情况，从而判断反应是否达到平衡。

(1)浓硫酸与铜丝共热反应的化学方程式为 $Cu+2H_2SO_4\xlongequal{\triangle}CuSO_4+SO_2\uparrow+2H_2O$，所产生的尾气为 $SO_2$，$SO_2$ 为酸性氧化物，可用 NaOH 溶液吸收。

(2)$SO_2$ 在通空气条件下用石灰石的浆液吸收，生成石膏(主要成分为 $CaSO_4$)，S 元素的化合价由+4 价上升到+6 价，失去电子，被氧化。

(3)①ⅰ. 用 $Na_2CO_3$ 固体配制溶液，以滴定法测定其浓度，该过程用到题给仪器中的烧杯(用于溶解固体)、酸式滴定管(用于盛放酸溶液以滴定 $Na_2CO_3$ 溶液)，故选 BD。ⅱ. 根据离子方程式 $CO_3^{2-}+H^+=\!=\!=HCO_3^-$ 可知，$c(Na_2CO_3)=\frac{c_1\ mol\cdot L^{-1}\times V_1\times10^{-3}\ L}{V_0\times10^{-3}\ L}=\frac{c_1V_1}{V_0}\ mol\cdot L^{-1}$。

②根据控制变量法，总体积应相同，$x$ 为 20.0；a 中消耗的盐酸体积为 $\frac{2V_1}{5}$ mL，即 $|\Delta c(Na_2CO_3)|=\frac{c_1V_1}{V_0}\ mol\cdot L^{-1}-\frac{c_1\ mol\cdot L^{-1}\times\frac{2V_1}{5}\times10^{-3}\ L}{V_0\times10^{-3}\ L}=\frac{3c_1V_1}{5V_0}\ mol\cdot L^{-1}$，同理可得，b 中 $|\Delta c(Na_2CO_3)|=\frac{80\ mL}{100\ mL}\times\frac{c_1V_1}{V_0}\ mol\cdot L^{-1}-\frac{c_1\ mol\cdot L^{-1}\times\frac{3V_1}{10}\times10^{-3}\ L}{V_0\times10^{-3}\ L}=\frac{c_1V_1}{2V_0}\ mol\cdot L^{-1}$，由 $v=\frac{\Delta c}{\Delta t}$ 可知，$v_a:v_b=\frac{3c_1V_1}{5V_0}:\frac{c_1V_1}{2V_0}=6:5$。

(4)③实验结论中假设 1 成立，假设 2 不成立，说明①实验中

的沉淀均为 $CaCO_3$，要验证沉淀中无 $CaSO_4$，可通过酸溶后滴加 $BaCl_2$ 溶液来检验：将①实验中的反应混合物进行固液分离后，取少量分离出的沉淀置于试管中，滴加过量稀盐酸，有气泡产生，沉淀完全溶解，继续滴加 $BaCl_2$ 溶液，无白色沉淀生成，说明沉淀均为 $CaCO_3$，无 $CaSO_4$。⑤由①实验中数据可知，$n(CaSO_4)\approx 0.007\ mol$，$n(CO_3^{2-})=0.100\ mol\cdot L^{-1}\times 0.1\ L=0.01\ mol$，$CO_3^{2-}$ 过量，假设正反应 1∶1 进行，$n(CaSO_4)=n(CO_3^{2-})=0.01\ mol$，质量为 $0.01\ mol\times 136\ g\cdot mol^{-1}=1.36\ g$，实验方案：将略大于 1.36 g 硫酸钙加入 100.0 mL 0.100 $mol\cdot L^{-1}$ $Na_2CO_3$ 溶液中，在 25 ℃和搅拌条件下，利用 pH 计测得体系的 pH，当 pH 不变时，加入 $Na_2SO_4$ 固体，若 pH 变大，说明反应(Ⅰ)平衡已建立，即 $c(SO_4^{2-})$ 增大，由 $K=\frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})}$ 不变可知，$c(CO_3^{2-})$ 增大。

【核心素养提升】

**1.** (1)①0.8　② $SO_2+H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$　将装有等量未溶解 $SO_2$ 的蒸馏水的烧瓶置于热水浴中加热 100 s，测定压强变化　$\Delta p_1>\Delta p_2$　(2)① $HSO_3^-$、$SO_3^{2-}$　②将 $SO_2$ 通入品红的乙醇溶液

**[解析]** (1)① 0～50 s 烧瓶内 $SO_2$ 的变化速率为 $\frac{(100-60)\ kPa}{50\ s}=0.8\ kPa\cdot s^{-1}$。

②ab 段变化及溶液的 pH 减小，表明 $SO_2$ 与水发生反应，其化学方程式为 $SO_2+H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$，待烧瓶中压强稳定后，将其置于热水浴中加热 100 s，测定压强变化为 $\Delta p_1$；将装有等量未溶解 $SO_2$ 的蒸馏水的烧瓶置于热水浴中加热 100 s，测定压强变化 $\Delta p_2$；若 $\Delta p_1>\Delta p_2$，则证明该反应产物不稳定。

(2)①含 S 微粒可能都能使品红溶液褪色，能使品红溶液褪色的含硫微粒可能为 $SO_2$、$H_2SO_3$、$HSO_3^-$、$SO_3^{2-}$。

②二氧化硫通入无水的体系中，若品红溶液不褪色，则能证明使品红溶液褪色的微粒不是 $SO_2$，具体实验操作为将 $SO_2$ 通入品红的乙醇溶液，溶液不褪色，证明使品红褪色的微粒不是 $SO_2$。

**2.** (1) $\mathrm{H : \underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{\underset{}{\overset{\cdot\cdot}{N}}}} : \underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{\underset{}{\overset{\cdot\cdot}{N}}}} : H}$

(2)恒压滴液漏斗　导气和防倒吸

(3) $Ca(OH)_2+2NH_4Cl \xlongequal{\triangle} CaCl_2+2H_2O+2NH_3\uparrow$

(4)C 中浓盐酸进入 B 中，与 NaOH 反应导致 NaClO 的量减少；氯气过量，导致生成的 $N_2H_4$ 进一步被氧化，产率降低

(5) $2NH_3+NaClO = N_2H_4+NaCl+H_2O$

(6)氨水　黑色固体全部溶解，产生无色气体，无色气体迅速变为红棕色　还原性

**[解析]** (2)根据仪器的构造可知，仪器 b 的名称为恒压滴液漏斗，仪器 a 的作用是导气和防倒吸。

(3)装置 A 试管中熟石灰与氯化铵共热制备氨气，同时生成氯化钙和水，化学方程式为 $Ca(OH)_2+2NH_4Cl \xlongequal{\triangle} CaCl_2+2H_2O+2NH_3\uparrow$。

(4)采用题述装置制备 $N_2H_4$ 时产率较低，可能的原因是 C 中浓盐酸进入 B 中，与 NaOH 反应导致 NaClO 的量减少；氯气过量，导致生成的 $N_2H_4$ 进一步被氧化，产率降低。

(5)装置 B 中氨气与次氯酸钠反应生成 $N_2H_4$、氯化钠和水，反应的化学方程式为 $2NH_3+NaClO = N_2H_4+NaCl+H_2O$。

(6)根据"$Ag_2O$ 可溶于氨水"和"黑色固体部分溶解"可知操作 i 加入试剂是氨水；根据结论"黑色固体是 Ag 和 $Ag_2O$"可知，加入稀硝酸后的现象是黑色固体全部溶解，产生无色气体 NO，无色气体迅速变为红棕色的 $NO_2$；黑色固体中 Ag 的存在说明肼具有还原性，$Ag_2O$ 由 AgOH 分解产生，AgOH 的存在说明肼具有碱性。

13376458740