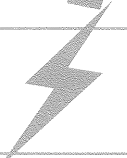


专题

参考  答案

分类

化学

2025 版



每/当/战/斗/开/始

我/们/如/期/而/至

高考分类化学

微信公众号：玩转数学黄老师
全科一飞冲天下载

参考答案

专题一 物质的量

焦点1 阿伏加德罗常数与物质的量

基础题

1. C A. $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 溶液的体积未知, 且溶液中不存在 HCl 分子, 故无法计算 HCl 分子的数目; B. 22.4 L 氢气, 未指明状况, 无法计算其物质的量, 所以无法计算 H_2 分子的数目; C. 180 g 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), 其物质的量: $n = \frac{m}{M} = \frac{180 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}} = 1 \text{ mol}$, 1 个葡萄糖分子中含 6 个碳原子, 1 mol 葡萄糖中碳原子数目为 $6N_A$; D. 1 个 N_2 分子中含一个 σ 键, 2 个 π 键, 1 mol N_2 中 σ 键的数目为 N_A 。
2. B A. 标准状况下, 三氧化硫不是气体, 22.4 L SO_3 物质的量不是 1 mol, 所以无法计算分子数; B. 4.4 g 乙醛的物质的量为 0.1 mol, 而 1 mol 乙醛中含 6 mol σ 键, 故 0.1 mol 乙醛中含 0.6 mol σ 键, 即 $0.6N_A$ 个; C. 2 mol NO 与 1 mol O_2 充分反应生成 2 mol NO_2 后, 存在平衡: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, 导致分子个数小于 $2N_A$ 个; D. 重水的摩尔质量为 20 g/mol, 故 18 g 重水的物质的量为 0.9 mol, 0.9 mol 重水中含 9 mol 质子, 即 $9N_A$ 个。
3. A A. Na_2O_2 与足量的 H_2O 反应生成氢氧化钠和氧气, 化学反应方程式为: $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow$, 过氧化钠中氧元素为 -1 价, 四个氧原子中两个氧原子的化合价从 -1 升高到 0 价, 另外两个氧原子从 -1 价降低到 -2 价, 生成 1 mol O_2 转移 2 mol 电子, 转移电子数目为 $2N_A$; B. 标准状况下, 四氯化碳是液态, 不能使用标况下气体的摩尔体积进行计算; C. 甲醛和乙酸的最简式都为 CH_2O , 30 g CH_2O 物质的量 $n = \frac{m}{M} = \frac{30 \text{ g}}{30 \text{ g/mol}} = 1 \text{ mol}$, 含有的氧原子的物质的量为 1 mol, 含氧原子数目为 N_A ; D. 1 L 1 mol/L NaClO 的物质的量为 $1 \text{ L} \times 1 \text{ mol/L} = 1 \text{ mol}$, NaClO 溶液中, 由电荷守恒 $c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 即阴离子数目 $= n(\text{Na}^+) + n(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} + n(\text{H}^+) > N_A$, 故此溶液中阴离子个数大于 N_A 个。
4. D A. 1 mol 的 Na_2O_2 中含有 1 mol 的 O_2^{2-} 和 2 mol 的 Na^+ , 所以 7.8 g Na_2O_2 固体中离子总数为: $(7.8 \text{ g} / 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 3 = 0.3N_A$; B. 1 mol $-\text{OH}$ (羟基) 所含电子数为 $9N_A$; C. 铁和浓盐酸反应与稀盐酸反应相同, $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$, 所以 1 mol Fe 与足量浓盐酸反应转移电子数为 $2N_A$; D. 由于常温下 S^{2-} 在溶液中会水解, 所以 1 L 0.1 mol/L Na_2S 溶液中 S^{2-} 数目小于 $0.1N_A$ 。
5. B A. ^3He 的中子数为 $3 - 2 = 1$, 则 3 g ^3He 的中子数为 $\frac{3 \text{ g}}{3 \text{ g/mol}} \times N_A = N_A$; B. 磷酸钠为强碱弱酸盐, 磷酸根离子在水溶液中会发生水解, 则 1 L 0.1 mol/L 的磷酸钠溶液中磷酸根离子的数目小于 $0.1N_A$; C. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 被还原为 Cr^{3+} 时, 铬元素从 +6 价降低到 +3

价, 1 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 转移的电子数为 $6N_A$; D. 正丁烷与异丁烷的分子式相同, 1 个分子内所含的共价键数目均为 13 个, 则 48 g 正丁烷与 10 g 异丁烷的混合物中共价键数目为 $\frac{48 \text{ g} + 10 \text{ g}}{58 \text{ g/mol}} \times 13 \times N_A \text{ mol}^{-1} = 13N_A$ 。

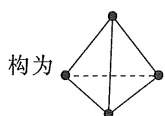
6. B A. 从化学方程式 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow$ 可知, Na_2O_2 中的 2 个 -1 价的 O 发生了歧化反应, 每生成一个 O_2 转移 2 个电子, 2.24 L O_2 (标况下) 的物质的量为 0.1 mol, 所以转移电子为 $0.1 \text{ mol} \times 2 = 0.2 \text{ mol}$, 个数为 $0.2N_A$; B. 100 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液中 FeCl_3 的物质的量为 $0.1 \text{ L} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1 \text{ mol}$, 由于 Fe^{3+} 会部分水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 所以所含 Fe^{3+} 的数目小于 $0.1N_A$; C. NO_2 和 N_2O_4 的最简式相同都是 NO_2 , 所以 23 g NO_2 与 N_2O_4 的混合气体含有 0.5 mol 最简式 (即 0.5 mol 的 NO_2), 每个 NO_2 含有 1 个氮原子, 所以含有的氮原子数为 $0.5N_A$; D. 124 g P_4 的物质的量 $= \frac{124 \text{ g}}{124 \text{ g/mol}} = 1 \text{ mol}$, P_4 为正四面体结构, 一个 P_4 分子中含有 6 个 P-P 键, 所以 124 g P_4 含有的 P-P 键的个数为 $6N_A$ 。
7. D A. 氮气与氢气的反应为可逆反应, 不能进行到底, 所以将 2 g H_2 与足量的 N_2 混合, 充分反应后转移的电子数小于 $2N_A$; B. NO_2 、 N_2O_4 的摩尔质量不同, 故 46 g 混合物的物质的量无法计算, 则含有的分子数无法计算; C. 标况下三氧化硫不是气体, 不能使用气体摩尔体积计算; D. 1 mol $\text{Na}_2^{18}\text{O}_2$ 与足量水反应, 共含有 2 mol ^{18}O , 则最终水溶液中 ^{18}O 原子数为 N_A 。
8. A A. 常温常压下, $K_w = 10^{-14}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 1 L H_2O 中含有的 H^+ 数为 $1 \text{ L} \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times N_A \text{ mol}^{-1} = 10^{-7} N_A$; B. 密闭容器中, SO_2 和 O_2 的反应是可逆反应, 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 催化反应后分子总数少于 $2N_A$; C. 18 g D_2O 中含有的质子数为 $\frac{18 \text{ g}}{20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 10N_A = 9N_A$; D. 过氧化钠与水反应时, Na_2O_2 既作氧化剂又作还原剂, 0.1 mol Na_2O_2 完全反应转移电子数为 $0.1N_A$ 。
9. C A. Cl_2 与水的反应为可逆反应, 转化率未知, 则无法确定转移的电子数; B. 石墨中含有 C 个数与 C-C 的个数比为 $1 : \frac{3}{2} = 2 : 3$; C. 1 mol ^{14}NO 和 ^{13}CO 混合气体中所含中子数为 $1 \text{ mol} \times 15 \times N_A / \text{mol} = 15 N_A$; D. $\text{Na}_2^{18}\text{O}_2$ 与水发生反应的化学方程式为 $2\text{Na}_2^{18}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + 2\text{Na}^{18}\text{OH} + ^{18}\text{O}_2 \uparrow$, 1 mol $\text{Na}_2^{18}\text{O}_2$ 与足量水反应, 最终水溶液中 ^{18}O 原子的数目为 N_A 个。

提升题

10. D A. 每个 NH_3 分子含有 10 个质子, 则标准状况下, 22.4 L 的 NH_3 的物质的量为 $\frac{22.4 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 1 \text{ mol}$, 含有 $10 \times 6.02 \times 10^{23}$ 个质子; B. 1 摩尔包含 $6.02214076 \times 10^{23}$ 个基本单元, 则阿伏加德罗常数表达为 $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; C. 标准状况下, 18 g

- H₂O 的物质的量为 1 mol, 则约含有 $1 \times 6.02 \times 10^{23}$ 个氧原子;
 D. 62 g 白磷的物质的量为 0.5 mol, 而白磷分子中含 6 个 P—P 键, 故 0.5 mol 白磷中含 $3N_A$, 即 $3 \times 6.02 \times 10^{23}$ 个 P—P 键。
11. D A. Na₂O₂ 和 Na₂S 的摩尔质量均为 78 g/mol, 故 7.8 g 混合物的物质的量为 0.1 mol, 且均含 1 个阴离子, 故 0.1 mol 混合物中所含阴离子总数为 0.1 N_A; B. K₂Cr₂O₇ 溶液中存在平衡 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, 所以溶液中的 Cr₂O₇²⁻ 离子数小于 0.1 N_A; C. 一个 P₄ 分子中含有 6 个 P—P 键, 124 g P₄ 为 1 mol, 所含 P—P 键数目为 6 N_A; D. 向密闭容器中充入 2 mol NO 与 1 mol O₂ 充分反应后生成 2 mol NO₂, NO₂ 会发生反应 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, 所以容器内的分子数小于 2 N_A。

12. B A. 1 mol SiO₂ 中含有 Si—O 键的数目为 4 N_A; C. P₄ 的空间结构为



(顶点处为磷原子), 1 mol P₄ 中含有共价键的数目

- 为 6 N_A; D. [Fe(H₂O)₆]³⁺ 中, H₂O 与 Fe³⁺ 形成配位键。每个 H₂O 中含有 2 个 σ 键, 每个配离子中形成 6 个配位键, 因此 1 mol [Fe(H₂O)₆]³⁺ 中含有 σ 键的数目 = (6 + 2 × 6) N_A = 18 N_A。
13. A A. 1 L pH=1 的 H₃PO₄ 溶液中氢离子物质的量为 0.1 mol; B. 没有溶液的体积, 不能计算物质的量; C. 足量的铁和浓硝酸加热反应, 不能确定硝酸的产物, 不能计算转移电子数; D. 二氧化氮能自身反应生成四氧化二氮, 不能确定二氧化氮的分子数。
14. A D. CH₄ 与 Cl₂ 在光照条件下反应, 产物不仅有 CH₃Cl, 还有 CH₂Cl₂、CHCl₃、CCl₄。因此 0.1 mol CH₄ 与 Cl₂ 在光照条件下反应, 生成 CH₃Cl 的数目不是 0.1 N_A。
15. A A. 1 个 S₈ 分子中含有 8 个 σ 键, 则 32 g 即 0.125 mol S₈ 分子中含有 1 mol σ 键; B. SF₆ 空间构型为对称结构, 正负电荷的中心重合, 为非极性分子; C. C₂H₂ 的结构式为 H—C≡C—H, 单键为 σ 键, 碳碳三键含有 1 个 σ 键, 2 个 π 键, 所以 1 mol C₂H₂ 分子中有 3 mol σ 键和 2 mol π 键; D. 1 个 S₈ 分子中含有 8 个 S—S 键, 所以 1 mol S₈ 中含有 8 mol S—S 键。

焦点 2 物质的量浓度

基础题

1. D A. 18 g 重水的物质的量为 0.9 mol, 一个 D₂O 中质子数为 10, 18 g D₂O 中含有的质子数为 9 N_A; B. Fe(OH)₃ 胶体粒子中含有多个 Fe(OH)₃ 分子, 0.1 mol FeCl₃ 的饱和溶液滴入沸水中形成的胶体粒子数小于 0.1 N_A; C. 6.4 g Cu 的物质的量为 0.1 mol, 浓硝酸中 $n(\text{HNO}_3) = 0.4 \text{ mol}$, 根据化学方程式 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 若 0.1 mol Cu 与 0.4 mol HNO₃ 完全反应, 正好生成 0.2 mol NO₂, 随着反应的进行硝酸的浓度变小, Cu 与稀硝酸反应生成 NO, 所以产生 NO₂ 分子的数目小于 0.2 N_A; D. SO₃ 在标准状况下不是气体。
2. A A. C₂H₄O 可表示的物质有乙醛(1 个 π 键和 6 个 σ 键)或环氧乙烷(结构简式为 , 7 个 σ 键)。4.4 g C₂H₄O 物质的量为 0.1 mol, 最多含 σ 键的数目为 0.7 N_A; B. 溶液中存在平衡 $\text{H}_2\text{O} +$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-}$, 所以溶液中 Cr₂O₇²⁻ 离子数小于 0.1 N_A; C. 溶液的体积未知, 无法求 H⁺ 的数目; D. 标准状况下, 11.2 L Cl₂ (0.5 mol) 通入水中, 发生可逆反应 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HClO} + \text{Cl}^-$, 溶液中 Cl⁻ 的数目小于 0.5 N_A。

【归纳总结】关于阿伏加德罗常数的试题常设置的陷阱, 主要有以下几个方面: ①标准状况条件: 考查气体时经常给出非标准状况, 如常温常压下。②物质状态: 考查气体摩尔体积时, 常考在标准状况下非气态的物质, 如 H₂O、HF、CHCl₃、C₂H₅OH 等。③物质结构和晶体结构: 考查一定物质的量的物质中含有多少微粒(分子、原子、电子、中子等)时常涉及稀有气体 He、Ne 等; 晶体的结构与化学键数目。④氧化还原反应: 常设置氧化还原反应中电子转移(得失)数目方面的陷阱。⑤可逆反应: 常见的有 NO₂ 与 N₂O₄ 的转化, 涉及 NO₂ 粒子数目的问题要格外注意。⑥反应限度: 常见的有 MnO₂ 与浓盐酸反应, Cu 与浓硫酸反应等, 随着酸浓度的降低, 反应便不再进行。⑦溶液: 第一类是计算溶液中某种粒子的数目时, 缺少溶液体积; 第二类是考查弱电解质的电离、水解方面的内容。

3. D A. —CD₃ 的相对质量为 12 + 2 × 3 = 18, 含电子数为 6 + 3 = 9, 所以 1.8 g 即 0.1 mol 该甲基中含有的电子数为 0.9 N_A; B. 一个环氧乙烷分子中共价键数目为 7, 所以 0.1 mol 环氧乙烷含有的共价键数目为 0.7 N_A; C. 常温下, pH = 9 的 CH₃COONa 溶液中, $c(\text{OH}^-) = 10^{-5} \text{ mol/L}$, 且全部由水电离, 所以发生电离的水分子数为 $10^{-5} \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 10^{-5} \text{ mol}$; D. 浓硫酸在与铜反应过程中变稀, 稀硫酸与铜不反应, 所以含 0.2 mol H₂SO₄ 的浓硫酸与足量铜反应, 转移电子数小于 0.2 N_A。
4. A A. 1 mol 该物质中, 含有 6 mol 极性键。34 g 该物质为 0.5 mol, 此时极性键的数目为 3 N_A; B. 高温下 Fe 与水蒸气反应生成 Fe₃O₄, 3 mol Fe 参加反应时转移 8 mol e⁻, 由此可知 1 mol Fe 参加反应时转移电子的数目为 $\frac{8}{3} N_A$; C. CH₃COO⁻ 和 NH₄⁺ 均有一部分发生水解, 因此它们的数目都小于 0.5 N_A; D. Fe³⁺ 容易水解, 因此当 Fe³⁺ 的数目为 N_A 时, Cl⁻ 的数目应大于 3 N_A。

提升题

5. B ①17 g 甲基(—¹⁴CH₃)的物质的量为 1 mol, 而甲基中含 8 个中子, 故 1 mol 甲基中含 8 N_A 个中子; ②铜只有与浓硝酸反应才产生 NO₂ 分子, 当硝酸变稀时生成 NO, 故生成的二氧化氮分子个数小于 0.2 N_A 个; ③1.6 g 甲烷的物质的量为 0.1 mol, 而甲烷分子中含有 4 个 C—H 键, 故 0.1 mol 甲烷中含 0.4 N_A 个 C—H 键; ④pH = 6 的纯水中氢离子的浓度为 10⁻⁶ mol/L, 故 1 L 水中含有 1.0 × 10⁻⁶ N_A 个 H⁺; ⑤苯不是单双键交替的结构, 故不含碳碳双键; ⑥氦是单原子分子, 故 20 g 氦气中含有的氦原子的物质的量为 1 mol, 故原子数目为 N_A; ⑦溶液体积不明确, 故溶液中的氢氧根的个数无法计算; ⑧H₃O⁺ 与 OH⁻ 为 10 电子微粒, 所以 1 mol H₃O⁺ 与 OH⁻ 含有的电子数均为 10 N_A。
6. B A. 醋酸是弱酸, 电离方程式为: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, 故 1 L 1 mol · L⁻¹ 的醋酸溶液中 H⁺ 的数目小于 N_A; B. 从结

构单元图上可知,8个 Cl^- 在顶点,6个 Cl^- 在面心,12个 Na^+ 在棱上,1个 Na^+ 在体心,故该结构单元中 Cl^- 的数目: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,该结构单元中 Na^+ 的数目为: $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,即4 mol NaCl晶体中含有该结构单元的数目为 N_A ;C. 71 g Cl_2 的物质的量是1 mol, $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$,溶液中含有氯元素的微粒: Cl_2 、 HClO 、 Cl^- 、 ClO^- ,所以 HClO 、 Cl^- 两种粒子数目总和小于 $2N_A$;D. 标准状况下, CHCl_3 和 CCl_4 是液体,不能运用气体摩尔体积计算该混合物的物质的量。

7. A. 14 g 乙烯物质的量为0.5 mol,1个乙烯分子含有4个C—H键,因此14 g 乙烯含C—H键总数目为 $2N_A$;B. 常温下,pH=13的NaOH溶液未给出溶液体积,无法计算物质的量;C. 100 mL $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓硝酸物质的量为1.2 mol,Cu与浓硝酸反应为 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,4 mol 浓硝酸反应转移2 mol 电子,浓硝酸在反应过程中逐渐变稀,Cu与稀硝酸反应为 $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$,8 mol 稀硝酸反应转移6 mol 电子,因此100 mL $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓硝酸与过量Cu反应转移电子的数目介于 $0.6N_A$ 和 $0.9N_A$ 之间;D. 电解精炼铜时,阳极是粗铜(含锌、铁、铜、银、金等),若阳极质量减少64 g,则阳极失去的电子数目无法计算,因此阴极得到电子的数目也无法计算。
8. C. A. 苯与苯乙烯的最简式相同,均为CH。混合物中含有CH的物质的量为6 mol。苯中有12个 σ 键,苯乙烯中有16个 σ 键,相当于每个CH均分两个 σ 键,因此混合物中含有的 σ 键数一定为 $12N_A$;B. 该反应是可逆反应,但它属于气体分子个数不发生改变的反应,因此无论反应进行到何种程度,分子总数均为 $0.2N_A$;C. 金刚石中每个碳原子形成4个共价键,但每个共价键被2个碳原子共用,所以12 g 金刚石中,含有的化学键数目为 $2N_A$;D. 根据电荷守恒, $c(\text{Br}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+)$,溶液显中性, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$,所以 $c(\text{Br}^-) = c(\text{NH}_4^+) = 1 \text{ mol/L}$,因此 NH_4^+ 的数目为 $1 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} \times N_A = N_A$ 个。
9. D. A. 未指明状态,无法计算 CO_2 的物质的量;B. 1 mol NaHCO_3 完全分解,得到的 CO_2 分子数目为 $0.5N_A$;C. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱电解质不能完全电离,体积为1 L的1 mol/L 氨水溶液中, OH^- 数目小于 N_A ;D. 1 mol NaCl中质子数为 $28N_A$,1 mol NH_4Cl 中质子数为 $28N_A$,所以1 mol 该混合物中质子总数为 $28N_A$ 。

专题二 物质的组成、性质、分类

焦点1 物质的组成、分类

基础题

1. C. 能与碱反应生成盐和水的氧化物是酸性氧化物, SiO_2 符合。
2. B. A. H_2 、 D_2 、 T_2 是氢气,为同种物质,不是同素异形体;B. H_2 的摩尔质量是2 g/mol, D_2 的摩尔质量是4 g/mol, T_2 的摩尔质量是6 g/mol,摩尔质量之比为1:2:3;C. 一个水分子中含有两个氢原子和一个氧原子,水分子所含有的氢原子可以是同一种氢原子,也可以是不同种氢原子,当氧原子是 ^{16}O 时,若是同一种氢原子,则能组成的水分子种类有3种,若是不同种氢原子,则由 ^1H 、 ^2H 组成的

水分子有1种,由 ^2H 、 ^3H 组成的水分子有1种,由 ^1H 、 ^3H 组成的水分子有1种,共有6种水分子,同理,当氧原子是 ^{17}O 、 ^{18}O 时,又分别有6种水分子,共18种;D. D、T发生核聚变属于核反应,核反应不属于物理变化,也不属于化学变化。

3. A

4. A. A. 黄铜是铜锌合金,属于混合物;B. 二氧化氮与水反应生成硝酸和NO,二氧化氮与氢氧化钠溶液的反应为: $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,该反应中有化合价变化,不属于复分解反应,所以二氧化氮不属于酸性氧化物;C. 金属材料是指金属单质及合金,氧化铝属于金属氧化物,不属于金属材料;D. 生物柴油具有良好的燃料性能,且安全、环保、可再生,它的成分是高级脂肪酸甲酯,不是烃类。
5. B. A. 石墨烯为碳单质,属于无机非金属材料;B. 宣纸的主要成分是纤维素,属于有机高分子材料,不属于无机非金属材料;C. 瓷器的主要成分是硅酸盐,属于无机非金属材料;D. 碳化硅陶瓷是熔、沸点高,硬度大的新型无机非金属材料,属于无机非金属材料。
6. D. A. 电解质和非电解质都是化合物,石墨是单质,既不是电解质也不是非电解质;B. 冰水混合物是 H_2O ,属于纯净物;C. Na属于金属晶体, Al_2O_3 属于离子晶体。
7. B. A. 氮化碳特种钻属于新型无机非金属材料;B. 复合纤维织物属于新型有机材料;C. 氮化碳纤维属于新型无机非金属材料;D. 碳化硅特种陶瓷属于新型无机非金属材料。
8. D. A. 水泥属于硅酸盐材料;B. 高纯硅属于非金属单质;C. 无磁镍铬钛合金钢属于金属材料;D. 高熔融指数聚丙烯(PP)是有机高分子材料。
9. B. A. 纯碱是 Na_2CO_3 是盐,水不属于酸;C. 液氯是单质,既不是电解质也不是非电解质;D. 盐酸是混合物,不是电解质。
10. C. A. 植物油属于不饱和脂肪酸甘油酯,氢化后变成饱和脂肪酸甘油酯,属于酯类化合物,不是烃类化合物;B. 集成电路板所用的酚醛树脂不可导电,需要在电路板上镀金属导电;C. 石油经过催化裂化、裂解之后可以得到较多的轻质油和气的烯烃;D. 鸡蛋清中加入重金属盐醋酸铅之后,蛋白质发生变性沉淀,向沉淀中加入水不能重新溶解。

11. C. C. 合金比纯金属硬度大,熔点低。

提升题

12. C. C. 氮化硼陶瓷不属于高分子材料。
13. B. A. 明矾溶液中 Al^{3+} 水解显酸性,酸能和铜锈反应,能清除铜镜表面的铜锈;B. 单晶硅是将太阳能转变为电能的常用材料;C. 含钙离子浓度较大的地下水为硬水,导致洗衣服时肥皂去污能力差;D. 青铜为铜合金,合金具有熔点低、硬度大等特点。
14. A. B. 合金的熔点通常低于其组成金属的熔点;C. Al^{3+} 与 S^{2-} 在水溶液中发生强烈的双水解反应,生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2S 。制备 Al_2S_3 应为Al与S在加热条件下进行;D. 制造光导纤维的是 SiO_2 。
15. A. ①含有金属元素的粒子不一定是阳离子,如 AlO_2^- 、 MnO_4^- ;② NO_2 与水反应生成 HNO_3 和NO, NO_2 不是酸性氧化物;④有化

学键断裂的变化不一定是化学变化,如 NaCl 的电离;⑥CaO₂ 不是碱性氧化物;⑦¹⁶O 与 ¹⁸O 之间的相互转化,原子核发生了变化,不是化学变化;⑧胶体区别于其他分散系的本质特征是分散质粒子大小不同,其分散质粒子的直径为 1~100 nm;⑩向沸水中滴加 FeCl₃ 饱和溶液可制得 Fe(OH)₃ 胶体。

焦点 2 分散系

基础题

1. A. 胶体的本质特征是分散质粒子直径大小在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m, 所以空气中的小水滴颗粒直径大小在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m, 是月光穿过薄雾所形成的这种美景的本质原因; B. 光不是胶体; C. 雾是小水滴分散到空气中形成的一种分散系, 但不是形成美景的本质原因; D. 发生丁达尔效应是胶体的光学性质, 但不是本质特征。
2. C. A. 由于反应放热, 则 $\Delta H < 0$, 又因为该反应可以自发进行, 则 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, 即 $\Delta S > \frac{\Delta H}{T}$ 即可, 不一定为熵增反应; B. 氢氧化铁胶体是红褐色透明的, 能透过滤纸; C. 太阳能电池板的主要材料是单质硅; D. 二氧化硅与氢氟酸反应生成物不是盐和水, 二氧化硅不是两性氧化物。
3. D. D. 溶液分散质微粒直径小于 1 nm, 胶体分散质微粒直径 1~100 nm 之间, 浊液分散质微粒直径大于 100 nm, 冠状病毒粒子直径约 60~220 nm, 介于胶体和浊液之间。

提升题

4. B. ①液氯是单质, ④只含一种元素的物质不一定为纯净物, 如氧气和臭氧; 分子式为 C₅H₁₀ 的物质可能为 、、 或 , 淀粉分子式为 (C₆H₁₀O₅)_n, 由于 n 值不同, 淀粉为混合物; ⑤NO₂ 不是酸性氧化物。
5. B. A. 溶液、胶体、浊液的本质区别是分散质粒子的直径大小不同: 溶液小于 1 nm、胶体 1~100 nm、浊液大于 100 nm, 不是根据丁达尔效应区分的, 丁达尔效应用来鉴别溶液和胶体; B. 核酸是一类含磷的生物高分子化合物, 核酸是由磷酸、戊糖和碱基通过一定方式结合而成的, 在稀盐酸中可以逐步水解, 水解最终产物是磷酸、戊糖和碱基; C. 离子化合物 NH₅ (H 有正价和负价), 可以写成 NH₄H, 阳离子是 NH₄⁺, 阴离子为 H⁻, H⁻ 为 -1 价, 核外只有 2 个电子; D. 35.5 g Cl₂ 物质的量是 $\frac{35.5 \text{ g}}{71 \text{ g/mol}} = 0.5 \text{ mol}$, 氯原子的物质的量是 1 mol, Cl₂ 溶于水后, 根据 Cl 元素守恒, 溶液中应该有: $2n(\text{Cl}_2) + n(\text{HClO}) + n(\text{ClO}^-) + n(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol}$ 。
6. B. 正确的为①②③⑥。④Ba(OH)₂ · 8H₂O 与 NH₄Cl 的反应不是氧化还原反应; ⑤电离、电化学腐蚀不需要通电; ⑦Cl₂ 既不是电解质也不是非电解质; ⑧生石灰属于纯净物。

专题三 离子反应

焦点 1 离子共存

基础题 微信公众号: 玩转数学黄老师

1. C. A. NaClO 具有强氧化性, 是一种弱酸盐, 故 ClO⁻ 能与 Fe²⁺ 发生氧化还原反应、能与 H⁺ 反应生成弱酸 HClO, 故不能大量共存;

B. FeCl₃ 具有氧化性, Fe³⁺ 能和 I⁻ 发生氧化还原反应, 故不能大量共存; C. 透明酸性溶液中, SO₃²⁻、NH₄⁺、Cu²⁺、Na⁺ 互不反应, 可以共存; D. pH=2 的溶液中, 弱酸根离子 CH₃COO⁻、HCO₃⁻ 能和 H⁺ 反应生成弱酸, 故不能大量共存。

2. A. A. Na⁺、K⁺、CO₃²⁻、AlO₂⁻ 之间不反应, 且都不与 NaOH 反应, 在溶液中能够大量共存; B. FeCl₂ 溶液中的 Fe²⁺ 易被 MnO₄⁻ 氧化, 在溶液中不能大量共存; C. K₂CO₃ 与 Ba²⁺ 反应生成难溶物碳酸钡, 在溶液中不能大量共存; D. H₂SO₄ 与 HSO₃⁻ 反应, 且在酸性条件下 NO₃⁻ 能氧化 HSO₃⁻, 在溶液中不能大量共存。
3. A. A. 偏铝酸根和草酸根水解显碱性, 在碱性条件下能共存; B. 酸性条件下, 硫代硫酸根会转化为 S 单质和二氧化硫气体; C. 该溶液中氢离子浓度远大于氢氧根离子浓度, 是酸性溶液, 碳酸根离子和硫离子均与 H⁺ 不共存; D. 该溶液可能是酸性溶液(不含硝酸根), 也可能是碱性溶液, 在酸性条件下, 硝酸根具有强氧化性, 不会与 Al 反应生成 H₂, 在碱性条件下, 铜离子会沉淀。
4. A. B. 溶液中的 C₂H₅OH 与 K₂Cr₂O₇ 溶液发生氧化还原反应, 不能大量共存; C. Fe³⁺ 与 HSO₃⁻ 发生氧化还原反应, 不能大量共存; D. 由 $\frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = 0.1 \text{ mol/L}$, 可知溶液显酸性, 那么 H⁺ 与 C₆H₅O⁻ 结合生成苯酚, 不能大量共存。
5. A. A. 三价铁具有强氧化性能氧化碘离子, 正确的离子方程式为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; B. 足量氨水吸收少量二氧化碳气体产生碳酸铵; C. 常温下, 水电离出的 $c(\text{H}^+) = 10^{-13} \text{ mol/L}$, 说明水的电离被抑制, 溶液可能是酸溶液也可能是碱溶液, 若为碱溶液该组离子可以大量共存, 若为酸溶液氢离子与偏铝酸根离子反应不能大量共存; D. 在明矾溶液中存在铝离子, 铝离子与硫离子可以发生双水解反应不能大量共存。

提升题

6. A. A. 滴入酚酞显红色的溶液呈碱性, K⁺、Na⁺、I⁻、SiO₃²⁻ 之间不反应, 且都不与 OH⁻ 反应, 在溶液中能够大量共存; B. 水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液可能呈酸性, 也可能呈碱性, HCO₃⁻ 与 H⁺、OH⁻ 均能发生反应, 在溶液中不能大量共存; C. 加入铝粉能放出氢气的溶液可能呈酸性, 也可能呈碱性, 在碱性条件下, Fe²⁺ 与 OH⁻ 反应生成沉淀, Fe²⁺、NO₃⁻ 在酸性条件下发生氧化还原反应, 在溶液中不能大量共存; D. ClO⁻、SO₃²⁻ 之间会发生氧化还原反应, Ca²⁺ 与 SO₃²⁻、SO₄²⁻ 会生成 CaSO₃ 和 CaSO₄ 沉淀, 在溶液中不能大量共存。
7. C. A. 使甲基橙呈红色, 说明溶液为酸性, 溶液中的 Fe²⁺、I⁻ 和 NO₃⁻ 可以发生反应; B. 溶液中含有 Al³⁺, 故不能存在 OH⁻, 二者发生反应生成沉淀; C. $K_w/c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明溶液呈碱性, 故该选项中的离子能够共存; D. 溶液中 H⁺、MnO₄⁻ 和 C₂O₄²⁻ 不能共存。
8. D. A. 含有 Cu²⁺ 的溶液显蓝色; B. pH=1 是强酸性条件, 溶液中含大量 H⁺, S₂O₃²⁻ + 2H⁺ = S↓ + SO₂↑ + H₂O; C. H⁺ 与 NO₃⁻ 同时存在相当于硝酸, 有强氧化性, 能将 I⁻ 氧化为 I₂, 将 SO₃²⁻ 氧化为 SO₄²⁻; D. 由水电离出来的 H⁺ 浓度为 10^{-13} mol/L , 说明水的电

离受到抑制,可能是酸抑制,也可能是碱抑制,故此时溶液可能是酸性或碱性,四种离子酸性、碱性条件下都能大量共存。

9. A A. 酸性溶液中, Al^{3+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子之间不发生任何反应, 一定能大量共存; B. $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+)} = 10^{12}$ 的溶液为碱性溶液, 碱性溶液中铵根离子与氢氧根离子反应生成一水合氨, 不能大量共存; C. 高锰酸根离子具有强氧化性, 能与草酸和氯离子发生氧化还原反应, 不能大量共存; D. 由水电离的 $c(\text{OH}^-) = 10^{-13} \text{ mol/L}$ 的溶液可能为酸性, 也可能为碱性, 碱性溶液中三种离子不发生反应, 能大量共存, 但在酸性溶液中亚硫酸根离子与氢离子反应, 不能大量共存。

焦点2 离子方程式书写和正误判断

基础题

1. B B. 铅酸蓄电池充电时, PbSO_4 在阳极失去电子, 发生氧化反应。因此阳极的电极反应式为 $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ 。
2. C A. 盐酸与氨水反应生成氯化铵, 氯化铵为可溶性的强电解质, 可拆, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$; B. SO_2 被过量的氨水吸收生成亚硫酸铵, $\text{SO}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$; C. 氢氧化镁固体溶解于氯化铵溶液, 生成氯化镁和氨水, $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; D. 将少量 1% 的硝酸银溶液滴入 1% 的氨水中形成银氨溶液, $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ 。
3. A A. 草酸是弱酸, 不可拆, 必须写化学式, 高锰酸钾标准溶液与草酸反应的离子方程式为: $2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$; B. 水的自偶电离为: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$; C. 向澄清石灰水中加入过量的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液, 反应生成碳酸钙和水, 反应的离子方程式为: $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$; D. 酸性溶液中 KIO_3 与 KI 反应生成碘单质, 反应的离子方程式为: $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。
4. B A. 过量氢氧化钠溶液与二氧化硫反应生成亚硫酸钠和水, 反应的离子方程式为 $2\text{OH}^- + \text{SO}_2 = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$; B. 电镀铜时, 镀件做阴极, 铜离子在阴极得到电子发生还原反应生成铜, 电极反应式为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$; C. 硝酸银溶液与过量的氨水反应生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 、 NH_4NO_3 和 H_2O , 反应的离子方程式为 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$; D. 用食醋处理水垢发生的反应为醋酸与碳酸钙反应生成醋酸钙、二氧化碳和水, 反应的离子方程式为 $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 醋酸与氢氧化镁反应生成醋酸镁和水, 反应的离子方程式为 $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 。
5. A A. Al 与 NaOH 和水反应生成氢气和偏铝酸钠, 离子方程式为: $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}_2^- + 3\text{H}_2 \uparrow$; B. Na_2S 溶液中的 S^{2-} 水解使溶液显碱性, 多元弱酸的酸根的水解是分步的, 故水解的离子方程式为: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$, $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$; C. 向 FeCl_3 溶液中加入铜粉, Fe^{3+} 和 Cu 反应生成 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} , 离子方程式为: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$; D. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 会

被稀硝酸氧化成 Fe^{3+} , 同时生成 NO 气体, 离子方程式为: $3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = 3\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} + \text{NO} \uparrow$ 。

6. B A. 碳酸钙与醋酸反应生成醋酸钙、二氧化碳和水, 反应的离子方程式为: $\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 为难溶电解质, 不能拆开写; B. 苯酚钠溶液中通入少量 CO_2 , 反应生成苯酚和碳酸氢钠, 反应的离子方程式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCO}_3^-$; C. FeBr_2 和足量 Cl_2 反应生成氯化铁和溴, 反应的离子方程式为: $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}_2 + 6\text{Cl}^-$; D. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与氢碘酸的反应生成碘化亚铁、碘和水, 反应的离子方程式为: $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。
7. A A. 用惰性电极电解 MgCl_2 溶液的离子反应为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$; B. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 检验 Fe^{2+} 生成蓝色沉淀, 离子反应为 $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$; C. 发生相互促进水解反应生成沉淀和气体, 离子反应为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$; D. NH_4Cl 是强酸弱碱盐, 铵根在水中能发生水解, 使溶液显酸性: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 。
8. D A. 澄清的石灰水与盐酸反应, 正确的离子方程式为 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$; B. NH_4HCO_3 溶液与过量 NaOH 溶液反应, 正确的离子方程式为 $\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + 2\text{OH}^- = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$; C. 还原性 $\text{I}^- > \text{Fe}^{2+}$, FeI_2 溶液中滴加少量稀硝酸, I^- 被氧化为 I_2 , 正确的离子方程式为 $6\text{I}^- + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- = 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} \uparrow$ 。

提升题

9. C A. 氢氧化钙溶液与碳酸氢镁溶液反应, 不仅生成 CaCO_3 沉淀, 也会生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀; B. 向酸性 KMnO_4 溶液中加入 NaHSO_3 溶液, 发生氧化还原反应, 溶液紫色褪去, 由于 H_2SO_3 是弱电解质, 所以 HSO_3^- 不能改写成 SO_3^{2-} 的形式; C. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 与足量盐酸反应, 不仅发生 OH^- 与 H^+ 的反应, 也会发生 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{H}^+$ 的反应, 所以离子方程式为: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^- + 3\text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow + 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$; D. 用 KSCN 溶液检验某溶液中含有 Fe^{3+} 时, 生成的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 是络合物, 正确的离子方程式为: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 。
10. D D. 草酸是二元弱酸, 在离子反应中不能拆分。因此酸性高锰酸钾溶液与草酸反应的离子方程式为 $6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2 \uparrow$ 。
11. D A. 酚羟基的酸性弱于碳酸, 不能和 HCO_3^- 反应生成二氧化碳; B. 草酸为弱酸, 在离子方程式中不能拆; C. 电解饱和食盐水时阴极是水电离出的氢离子放电, 水是弱电解质, 不能用 H^+ 表示; D. 向 NH_4HSO_3 溶液中加入过量 NaOH , 铵根和亚硫酸氢根都能反应, 且加热会逸出氨气。
12. C A. 虽然 ClO^- 水解使溶液显碱性, 但 ClO^- 具有强氧化性, 指示剂变色后会被漂白, 所以溶液最终无色, 预测现象错误; B. 根据电离平衡常数可知酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$, 所以二氧化碳

与次氯酸钠溶液反应时无法生成 CO_3^{2-} ; C. ClO^- 酸性环境下可将碘离子氧化成碘单质, 根据电子守恒和元素守恒可得离子方程式为 $\text{ClO}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 淀粉遇碘变蓝, 所以可以观察到无色溶液立即变蓝; D. Fe^{3+} 的氧化性不足以将 ClO^- 氧化, 不会生成 Fe^{2+} , 所以溶液不会是浅绿色。

13. C A. 磁性氧化铁为 Fe_3O_4 , 应写化学式; B. 盐酸的酸性强于碳酸, 依据强酸制备弱酸可知, 向 BaCl_2 溶液中通入 CO_2 , 不发生反应; D. 次氯酸为弱酸, 应写化学式。

14. B A. Na_2O_2 与 H_2^{18}O 反应, O_2 中的氧元素来源于 Na_2O_2 , 应生成 O_2 , 不是 $^{18}\text{O}_2$; B. 向 NaClO 溶液中通入少量的 CO_2 生成 HClO 和 NaHCO_3 ; C. FeCl_3 溶液中加入过量 Na_2S 溶液, 正确的离子方程式为: $3\text{S}^{2-} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{S} \downarrow + 2\text{FeS}$; D. 向 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体中加入 HI 溶液, 会发生氧化还原反应: $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ 。

15. D 钢铁发生吸氧腐蚀, 负极铁失去电子生成 Fe^{2+} , 反应为: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 。

16. C C. 醋酸是弱酸, 主要以分子存在, 应该写化学式, 离子方程式为: $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{CH}_3\text{COOH} = 6\text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

焦点 3 粒子的性质及检验

基础题

1. B A. 玻璃中含有钠元素, 会干扰 Na^+ 的检验; B. Cu^{2+} 与氨水反应, 先生成蓝色沉淀, 之后沉淀溶解, 溶液变为深蓝色, 因此可以用氨水来检验 Cu^{2+} ; C. 因为“84”消毒液有漂白性, 可以使 pH 试纸褪色, 不能测出 pH; D. 检验 NH_4^+ 时, 应使用湿润的红色石蕊试纸放在试管口, 若试纸变蓝, 说明原溶液中存在 NH_4^+ 。

2. D 由实验①可知不含 CaCO_3 , 由实验②可知含 KCl , 由③可知含 MgSO_4 。

3. A A. 由于生成的 Mn^{2+} 可作催化剂, 加快反应速率, 所以当反应物浓度增大时, 反应速率增大不一定是由于浓度影响造成的, 还有可能是其他影响因素; B. 蒸发结晶的方法容易失去结晶水, 不能得到 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; C. Na_2SO_3 不是硫元素的最高价含氧酸的盐, 不能根据此判断 C 元素和 S 元素的非金属性强弱; D. 乙醇易挥发, 生成的丙烯中含有乙醇, 乙醇也能使酸性高锰酸钾褪色, 不能说明有丙烯生成。

提升题

4. B A. 氢氧化钠过量, 氢氧化钠和氯化镁、氯化铁反应都生成沉淀, 所以不能证明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀可以转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀; B. 淀粉在酸性条件下水解生成葡萄糖, 与氢氧化铜的反应应在碱性条件下进行, 应先调节溶液至碱性, 若淀粉已水解, 生成的葡萄糖含有醛基, 会使新制的氢氧化铜变成砖红色沉淀; C. 将 1 mL KSCN 溶液与 1 mL 同浓度 FeCl_3 溶液充分混合, 根据反应: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 可知, KSCN 溶液不足, 不能证明存在平衡, 应使二者恰好反应后再检验; D. 浓硫酸和乙醇反应生成具有还原性的 SO_2 , SO_2 可使溴水褪色, 制得的气体直接通入溴水中, 不能证明是否含有乙烯。

5. C A. 等体积等物质的量浓度的 HF 和 HClO , 由于物质的量相

同, 因此消耗 NaOH 的量相同, 不能比较酸性强弱; B. 因氨气易溶于水, 若加入稀氢氧化钠溶液, 没有氨气逸出, 应加入浓氢氧化钠溶液, 并加热; C. Na_2CO_3 溶液中 CO_3^{2-} 发生水解 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, 溶液呈碱性, 加入酚酞溶液显红色, 加入 BaCl_2 溶液后, 生成碳酸钡沉淀, 碳酸根浓度减小, 水解平衡逆向移动, 氢氧根离子浓度减小, 颜色变浅; D. 向 2 mL 1 mol/L NaOH 溶液中先加入 3 滴 1 mol/L MgCl_2 溶液, 氢氧根离子过量, 再加入 3 滴 1 mol/L FeCl_3 溶液, 可能只是铁离子与过量的氢氧根离子反应生成氢氧化铁沉淀, 没有沉淀转化。

6. B A. 向苯酚溶液中加入少量的浓溴水, 生成的三溴苯酚可以溶解在过量的苯酚溶液中, 所以无白色沉淀; B. 沉淀部分溶解, 说明还有一部分不溶解, 不溶解的一定是 BaSO_4 , 溶解的是 BaSO_3 , 所以 NaSO_3 只有部分被氧化; C. 银镜反应是在碱性条件下发生的, 本实验中没有加入碱中和做催化剂的稀硫酸, 所以无法发生银镜反应, 从而无法证明蔗糖是否水解; D. 溶液变蓝, 说明有 I_2 生成或本来就有 I_2 。能把 I^- 氧化为 I_2 的黄色溶液可能是溴水, 还可能是含其他氧化剂(如 Fe^{3+})的溶液; 黄色溶液也可能是稀的碘水。

7. D A. SO_2 可被酸性 KMnO_4 溶液氧化, 溶液紫色褪去, 体现 SO_2 的还原性; B. Cl_2 与 NaBr 、 KI 均可以反应, 不能比较 Br_2 、 I_2 的氧化性强弱; C. 常温下 Cu 与浓硫酸不反应, 图中缺少酒精灯。

8. C A. 能够使品红溶液褪色的气体可能是 SO_2 , 也可能是具有强氧化性的 Cl_2 等; B. 向亚硝酸中加入少量 NaHCO_3 溶液, 有气泡生成, 说明亚硝酸的酸性强于碳酸, 但是亚硝酸不是氮元素的最高价氧化物对应的水化物, 故不能得出非金属性 $\text{N} > \text{C}$; C. 向该无色溶液中加入少量溴水, 溴水褪色, 溶液呈无色, 由于离子还原性 $\text{SO}_3^{2-} > \text{I}^-$, 判断一定含有 SO_3^{2-} , 可能含有 I^- , 一定不含有 Ba^{2+} ; D. 将少量铜粉加入 1.0 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中, 发生反应 $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$, 没有金属间的置换, 不能比较活泼性。

专题四 氧化还原反应

焦点 1 氧化还原反应概念

基础题

1. D D. SO_2 的漂白作用是由于它能与某些有色物质生成不稳定的无色物质。这些无色物质易分解而使有色物质恢复原来的颜色, 与氧化还原反应无关。

2. D D. Fe^{2+} 与 NO 反应生成 $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$ 被氧化为 Fe^{3+} , 同时又生成 NO , 且 NO 的性质和质量不发生变化, 反应中 NO 作催化剂, $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$ 不是反应的催化剂, 是中间产物。

3. C A. 反应中碳元素化合价由 +3 部分变为 +2、部分变为 +4, C 既体现氧化性又体现还原性; B. 反应中氧化产物为 13 分子 CO_2 , 还原产物为 11 分子 CO 和 2 分子 FeO , 故氧化产物和还原产物的物质的量之比为 1 : 1; C. 由化学方程式可知, 2 mol Fe^{3+} 被还原的同时, 11 mol 碳被还原生成 11 mol CO , 则若有 2 mol Fe^{3+} 被还原, 则被还原的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 为 5.5 mol; D. 由化学方程式可知, 每生成 6 mol K_2O , 转移电子 13 mol, 所以每生成 0.6 mol K_2O , 转移电子 1.3 mol。

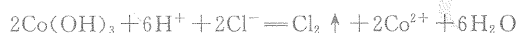
4. C A. 氧化剂的氧化性强于氧化产物, 由反应①可知, 氧化产物为 Fe^{3+} 或 Br_2 则氧化性 $\text{Cl}_2 > \text{Fe}^{3+}$; B. 由题给信息可知, KClO_3 与浓盐酸反应的化学方程式为 $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$, 由方程式可知, 生成 1 mol KCl 时转移电子的物质的量是 5 mol; C. Fe^{2+} 的还原性强于 Br^- , 若 Cl_2 不足量, 还原性强的 Fe^{2+} 与 Cl_2 反应, 氧化产物为 Fe^{3+} , 若 Cl_2 过量, Fe^{2+} 和 Br^- 均被 Cl_2 氧化, 氧化产物为 Fe^{3+} 和 Br_2 ; D. 表中③发生的反应的离子方程式为: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

5. B 在 $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{O}_2 + x\text{OH}^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 中, 化合物中铁元素、硫元素用平均化合价, 铁元素的化合价变化: $+2 \rightarrow +\frac{8}{3}$; 硫元素的化合价变化: $+2 \rightarrow +\frac{5}{2}$; 氧元素的化合价变化: $0 \rightarrow -2$, 所以氧化剂是 O_2 ; 还原剂是 Fe^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 结合离子方程式的电荷守恒原则判断 x , 根据化合价的变化计算转移的电子数目。
A. 化合物中铁元素、硫元素用平均化合价, 铁元素的化合价变化: $+2 \rightarrow +\frac{8}{3}$; 硫元素的化合价变化: $+2 \rightarrow +\frac{5}{2}$, Fe 和 S 元素都被氧化; B. 由上述分析可知, 还原剂是 Fe^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 氧化剂是 O_2 ; C. 由电荷守恒可知: $2 \times 3 + 2 \times (-2) - x = -2$, 解得 $x = 4$; D. 由方程式可知, 每生成 1 mol Fe_3O_4 , 参加反应的氧气为 1 mol, 转移电子为 $1 \text{ mol} \times 4 = 4 \text{ mol}$ 。

提升题

6. B A. 反应的方程式应为 $3\text{ClO}^- + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- = \text{N}_2 \uparrow + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}^-$, 由方程式可知, N 的化合价升高, 则 N_2 为氧化产物; B. N 化合价由 -3 价升高到 0 价, 则消耗 1 mol 还原剂, 转移 3 mol 电子; C. 反应在碱性条件下发生, 反应消耗 OH^- , 反应后溶液的碱性减弱; D. 由化学方程式可知, ClO^- 为氧化剂, NH_4^+ 为还原剂, $n(\text{氧化剂}) : n(\text{还原剂}) = 3 : 2$ 。

7. $\text{CoCl}_3 > \text{Cl}_2 > \text{FeCl}_3$



解析: Fe、Co、Ni 能与 Cl_2 反应, 其中 Co 和 Ni 均生成二氯化物, 根据铁和氯气反应生成 FeCl_3 , 氧化剂的氧化性大于氧化产物的氧化性, 因此氧化性: $\text{Cl}_2 > \text{FeCl}_3$, 氯气与 Co 和 Ni 均生成二氯化物, 说明氯气的氧化性比 CoCl_3 弱, 由此推断 FeCl_3 、 CoCl_3 和 Cl_2 的氧化性由强到弱的顺序为 $\text{CoCl}_3 > \text{Cl}_2 > \text{FeCl}_3$; $\text{Co}(\text{OH})_3$ 与盐酸反应有黄绿色气体生成, 发生氧化还原反应生成 Cl_2 、 CoCl_2 、 H_2O 。

焦点 2 氧化还原反应的规律

基础题

1. B A. 反应①中 NO_3^- 在吸附点被 Fe 还原为 NO_2^- , 因此该步骤的离子方程式为 $2\text{H}^+ + \text{Fe} + \text{NO}_3^- = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^-$; C. 白色的絮状物为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 其在空气中最终转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 该反应的化学方程式为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$; D. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中滴加稀硫酸, Fe^{2+} 与 NO_3^- 在酸性条件下发生氧化还原反应, 溶液变为黄色。该反应的离子方程式为 $4\text{H}^+ + 3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- = 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO} \uparrow$ 。

2. B A. Cl_2 与 SO_2 反应, 把 SO_2 氧化为 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 会与 Ba^{2+} 反应, 得到 BaSO_4 沉淀; B. CO_2 不能与 SO_2 反应, 在该体系中没有其

他能产生沉淀的反应; C. NH_3 能与 SO_2 反应, 得到 SO_3^{2-} , 并使溶液为碱性, SO_3^{2-} 与 Ba^{2+} 反应, 得到 BaSO_3 沉淀; D. H_2O_2 与 SO_2 反应, 把 SO_2 氧化为 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 会与 Ba^{2+} 反应, 得到 BaSO_4 沉淀。

3. B A. 1 mol NH_4^+ 所含的质子总数为 $11N_A$; B. N_2H_2 的结构式为: $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$, 含有 1 个 π 键, 3 个 σ 键; C. NO_2^- 中氮元素化合价为 $+3$ 价, NH_2OH 中氮元素化合价为 -1 价, 化合价降低, 发生还原反应; D. 由图可知, 经过过程 I、II、III, 假设每步转化均完全, 1 mol NH_4^+ 与 1 mol NH_2OH 发生氧化还原反应生成 1 mol 氮气, 处理 1 mol NH_4^+ 需要 1 mol NO_2^- 。

4. A A. 分析转化过程图, 可知在过程 I 中发生 $\text{H}_2 + 2\text{Ce}^{4+} = 2\text{H}^+ + 2\text{Ce}^{3+}$, 在过程 II 中发生 $2\text{NO}_x + 4x\text{H}^+ + 4x\text{Ce}^{3+} = 2x\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 4x\text{Ce}^{4+}$, 总反应可以看作烟气与氢气反应, 该转化过程的实质为 NO_x 被 H_2 还原; B. $x=1$ 时, 根据图示, 过程 II 中发生 $2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\text{Ce}^{3+} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 4\text{Ce}^{4+}$, N 的化合价降低, NO 为氧化剂, Ce^{3+} 为还原剂, 因此氧化剂与还原剂物质的量之比为 $1 : 2$; C. 过程 I 发生 $\text{H}_2 + 2\text{Ce}^{4+} = 2\text{H}^+ + 2\text{Ce}^{3+}$, 过程 II 发生 $2\text{NO}_x + 4x\text{H}^+ + 4x\text{Ce}^{3+} = 2x\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 4x\text{Ce}^{4+}$, 处理过程中, 混合液中 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 总数不变; D. 根据图示, 过程 I 发生反应的离子方程式为 $\text{H}_2 + 2\text{Ce}^{4+} = 2\text{H}^+ + 2\text{Ce}^{3+}$ 。

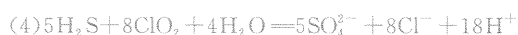
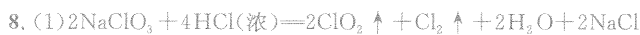
5. D A. 因 M [化学式为 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{O}_4$] 中有 2 个过氧键, 则 M 中 Cr 的化合价为 $+4$; B. 由 M 中有 2 个过氧键, 可知 3 mol H_2O_2 没有全部被氧化; C. 向 FeSO_4 溶液中滴加几滴 M 的溶液, Fe^{2+} 被 M 中的过氧键氧化为 Fe^{3+} , 溶液由浅绿色变黄棕色; D. 由方程式可知每生成 1 mol O_2 转移 2 mol 电子, 同时生成 1 mol $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{O}_4$, 则转移 0.2 mol 电子时, 生成 M 的质量为 16.7 g。

提升题

6. A A. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中 Cr 的化合价为 $+6$, 由图 2 可知: 5 s 时 Cr 的化合价为 $+6$, 即 CrO_5 中 Cr 的化合价为 $+6$ 价, 氧的化合价, 一个 -2 价, 4 个 -1 价, Cr 的化合价没有变化, $0 \sim 5 \text{ s}$ 过程中, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 没有发生氧化还原反应; B. 实验开始至 30 s 时, Cr 元素化合价由 $+6$ 价变为 $+3$ 价, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrO}_5 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, 过量的 H_2O_2 还原 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 生成 Cr^{3+} , H_2O_2 被氧化生成 O_2 , 总反应离子方程式为: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \uparrow$; C. $30 \sim 80 \text{ s}$ 过程中, Cr 由 $+3$ 价升高为 $+6$ 价, 反应过程中被氧化, H_2O_2 具有氧化性, 可能是剩余的 H_2O_2 所致; D. 80 s 时溶液呈黄色, 并且溶液呈碱性, 由 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 可知, 碱性条件下, 反应逆向移动, 生成 CrO_4^{2-} , 所以 80 s 时溶液中含铬微粒主要是 CrO_4^{2-} 。

7. A A. 该反应中, 碘元素由 0 价升至 $+5$ 价, 氯元素由 $+5$ 价降低至 -1 价 (KCl) 和 0 价 (Cl_2)。每生成 3 mol Cl_2 , 转移 60 mol e^- 。即每生成 1 mol Cl_2 , 反应就转移 20 mol e^- ; B. 根据反应来判断, 氧化剂为氯酸钾, 还原剂为碘单质, 氧化剂与还原剂的物质的量的比为 $11 : 6$; C. 漂白粉的主要成分是 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 。工业上用石灰乳和 Cl_2 制备漂白粉。D. 食盐中若存在 IO_3^- , 与酸化的淀粉碘化钾溶液反应: $6\text{H}^+ + 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, 此时溶液变蓝, 证

明食盐中存在 IO_3^- 。



焦点 3 氧化还原反应方程式配平及相关计算

基础题

1. B A. $3\text{Cl}_2 + 2\text{Fe} = 2\text{FeCl}_3$, 由于 Cl_2 的量不足, 因此转移电子数应根据 Cl_2 去计算, 1 mol Cl_2 转移电子数目为 $2N_A$; B. $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$, 如果有 3 mol NO_2 参与反应, 其中有 2 mol 化合价升高, 生成 HNO_3 , 另 1 mol 化合价降低生成 NO , 所以 3 mol NO_2 反应转移电子数目为 $2N_A$; C. 要区别核外电子数目和离子所带电荷数目等说法, 1 个 Al^{3+} 核外电子数为 10, 所以 1 mol Al^{3+} 核外电子数目为 $10N_A$; D. $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{高温}} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$, 因此 0.10 mol Fe 应生成 H_2 为 $\frac{0.40}{3}$ mol。

2. A 向 NaOH 溶液中通入过量的 SO_2 , 离子方程式为 $\text{SO}_2 + \text{OH}^- = \text{HSO}_3^-$ 。

3. C A. H_2O_2 分子中仅含有共价键; B. 总反应为过氧化氢分解生成氧气和水, 溴为反应的催化剂, 由第 1 步反应可知第 2 步反应为: $2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Br}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$; C. 在第 1 步反应中, O 元素化合价由 -1 价升高到 0 价, 则每生成 0.1 mol O_2 , 转移 0.2 mol 电子; D. 总反应为过氧化氢分解生成氧气和水, 溴为反应的催化剂, 不是 Br^- 。

提升题

4. D 根据氧化还原反应得失电子守恒, 将该离子方程式配平后, 得 $3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。该反应中还原剂为 CrO_4^{2-} , 氧化剂为 H_2O_2 。D. 酸性条件下, CrO_4^{2-} 可转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。反应的离子方程式为 $2\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{黄色}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{橙色}) + \text{H}_2\text{O}$ 。



③ >



② pH 越小, 氧化性越强

(3) ① pH ≈ 8 ② NH_4^+ ③ pH > 8 的溶液, 随 pH 增大, K_2FeO_4 氧化性减弱, 不利于将含氮物质氧化

解析: (1) 以次氯酸钠和氯化铁为原料, 在碱性溶液中反应生成高铁酸钠, 反应的离子方程式 $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{ClO}^- + 10\text{OH}^- = 2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O}$; 由反应方程式可知, 生成 3 mol 还原产物 Cl^- 转移电子 6 mol, 若反应过程中转移了 0.9 mol 电子, 则还原产物 Cl^- 的物质的量为 0.45 mol; 低温下, 向高铁酸钠溶液中加入 KOH 至饱和可析出高铁酸钾 (K_2FeO_4), 说明该温度下 K_2FeO_4 的溶解度比 Na_2FeO_4 的溶解度小;

(3) 由图可看出, 在 pH = 8 左右, N 元素的去除率最高, K_2FeO_4 脱氮的最佳 pH 在 8 左右; K_2FeO_4 可用于生活垃圾渗滤液的脱氮, 将

含氮物质转化为 N_2 , 该反应过程含氮物质中 N 被氧化, 化合价升高转化为 N_2 , 则在含氮物质中 N 为负价, 同时溶液显酸性, 含氮物质可能主要以 NH_4^+ 形式存在; 由 (2) 的实验可知, 随 pH 增大, K_2FeO_4 氧化性减弱, pH > 8 的溶液, 不利于将含氮物质氧化, 故 pH 大于 8 时, 脱氮效果随 pH 的升高而减弱。

6. (1) ① (球形) 干燥管 ② agfbchi (或 ih) de (或 ed) bc ③ 排尽装置中的空气, 防止加热时发生爆炸 ④ C 处反应管中固体由黑变红, 其后面装置中澄清石灰水变浑浊

(2) 取固体少许溶于稀硫酸, 无气体生成



(4) 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}

(5) $\frac{\frac{5}{2}c(V_1 - V_2) \times 10^{-3} \times \frac{250}{25} \times 180}{m} \times 100\%$ 偏低

解析: 草酸亚铁晶体在装置 A 中加热分解, 生成的气体通过装置 D 中无水硫酸铜可以检验水蒸气的存在, 通过装置 B 中澄清石灰水可以检验 CO_2 的生成, 经碱石灰干燥后气体通入装置 C 中玻璃管和 CuO 反应, 再通过 B 装置检验生成的 CO_2 气体, 最后尾气处理。

(2) 充分反应后, A 处反应管中残留黑色固体, 黑色固体可能为 Fe 或 FeO 。要证明其成分只有 FeO , 可以将固体溶于酸, 看有无气体放出即可;

(3) 依据 (1) 和 (2) 中结论, 可知 A 处反应管中发生的反应是草酸亚铁晶体分解生成 FeO 、 CO 、 CO_2 和 H_2O , 根据得失电子守恒和原子守恒配平化学方程式;

(4) 锌可以将 Fe^{3+} 还原, 因此步骤 3 中加入锌粉的目的为: 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ;

(5) 取上述溶液 25.00 mL, 用 c mol/L KMnO_4 标准液滴定至终点, 消耗标准液 V_1 mL, 此过程中 Fe^{2+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 都被氧化; 向反应后的溶液中加入适量锌粉, 锌将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 充分反应后, 加入适量稀 H_2SO_4 , 再用 c mol/L KMnO_4 标准溶液滴定至终点, 消耗标准液 V_2 mL, 此时滴定的是溶液中的 Fe^{2+} 。第一次消耗的 KMnO_4 体积减去第二次消耗的 KMnO_4 的体积为滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的量, 根据关系式 $2\text{MnO}_4^- \sim 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 草酸亚铁晶体样品的纯度 =

$\frac{\frac{5}{2}c(V_1 - V_2) \times 10^{-3} \times \frac{250}{25} \times 180}{m} \times 100\%$, 若步骤 1 配制溶液时部

分 Fe^{2+} 被氧化, 会导致第一步滴定中消耗的 KMnO_4 的量减少, 即 V_1 偏小, 则计算得到的 Fe^{2+} 物质的量减小, 测定结果偏低。



(2) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 产生蓝色沉淀

(3) 过量的 H^+ 可以抑制 Fe^{2+} 水解 加热浓缩 冷却结晶



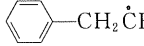
③ 温度升高, 蛋白质变性, 使氧化亚铁硫杆菌催化能力减弱, 脱硫效率降低。

(5) $\frac{278 \times 6ab \times 10^{-3}}{x} \times 100\%$

专题五 化学能与热能

焦点1 化学反应中能量变化的有关概念及计算

基础题

- D. A. 物质的燃烧反应是放热的, 焓变是负值, 液态水变为气态水的过程是吸热的, 故 $\Delta H_1 > \Delta H_2$; B. 物质的燃烧反应是放热的, 所以焓变是负值, 固体硫变为气态硫需要吸收热量, 故 $\Delta H_1 > \Delta H_2$; C. 碳单质完全燃烧生成二氧化碳多于不完全燃烧生成一氧化碳放出的热, 反应的焓变为负值, 故 $\Delta H_1 > \Delta H_2$; D. 化学反应方程式的系数加倍, 焓变数值加倍, 该化合反应是放热的, 所以焓变值是负值, $2\Delta H_2 = \Delta H_1$, $\Delta H_1 < \Delta H_2$ 。
- C. A. 如果该反应能自发进行, 则 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, 该反应的 $\Delta S > 0$, ΔH 可以大于 0, 则该反应不一定是放热反应; B. 采用外加电流的阴极保护法保护金属时, 被保护的金属作阴极, 所以钢闸门与电源的负极相连; C. 重铬酸钾溶液存在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙色) + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-}$ (黄色) + 2H^+ 平衡, 滴加 5 滴浓硫酸, 溶液中氢离子浓度增大, 平衡逆向移动, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度增大, 所以溶液橙色变深; D. 醋酸是弱电解质, 电离吸热, 则 CH_3COOH 与 NaOH 溶液反应生成 1 mol 水时, 放出热量小于 57.3 kJ。
- C. A. 由图可知反应①和反应②均为放热反应; B. 反应①的活化能更低, 所以反应刚开始时产物中取代物 1 所占的比例大于取代物 2; C. 对比反应物和生成物的能量, 可知反应②放出能量更多, ΔH 绝对值反应②更大, 反应①的 ΔH 值更大; D.  的能量高, 所以其稳定性差。
- C. A. 通过两步反应可知总反应为: $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Fe}^{3+}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。
 Fe^{3+} 为催化剂, 作用是增大过氧化氢的分解速率; B. 0~6 min 生成 O_2 的体积为 22.4 mL, O_2 的物质的量为 1×10^{-3} mol, 消耗的 H_2O_2 的物质的量为 2×10^{-3} mol, 平均反应速率 $v(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.01 \text{ L} \times 6 \text{ min}} = 3.33 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$; C. 由图可知, 反应 $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H \neq E_1 - E_2$; D. 由题可知, 反应①是吸热反应、反应②是放热反应。

提升题

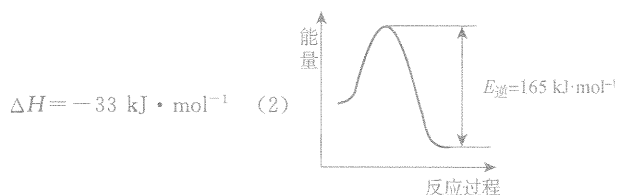
- D. A. 从图中可以看出从氧气到活性氧, 需经过炭黑与氧气结合再分开的过程, 此时有碳氧键生成和氧氧键的断裂; B. 开始状态时炭黑和氧气为 0 eV, 结束后能量变为 -0.29 eV, 故放出 0.29 eV 的能量; C. 从图中可以看出, 炭黑和氧气需要先吸收 0.75 eV 的能量, 再释放一些能量, 然后吸收能量到 0.73 eV, 故该过程中的最大能垒 $E_{\text{正}} = 0.75 \text{ eV}$; D. 反应体系中加入炭黑后, 体系中的氧气变成活化氧, 增加了体系中的活化分子百分数, 增加了反应速率。
- B. A. 过程 II 中活化能较低, 可能使用了催化剂, 催化剂能够影响反应速率, 但不可以提高 SO_2 的平衡转化率; B. 根据图示信息可知, 该反应为放热反应, 则反应物断键吸收能量之和小于生成物成键释放能量之和; C. 加入 2 mol SO_2 、1 mol O_2 气体, 经测定反应 10 分钟达到平衡, 放出能量 0.1a kJ, 因 $\Delta H = -a \text{ kJ/mol}$, 则 SO_2 的转化率为 10%; D. 根据热量变化可知, 氧气的转化率为 10%, 则 $\Delta n =$

$$0.1 \text{ mol}, v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} = \frac{0.1 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 10 \text{ min}} = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}。$$

焦点2 热化学方程式书写及正误判断

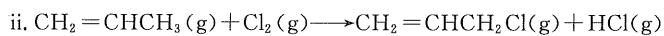
基础题

- D. A. $n(\text{H}_2) = n(\text{I}_2) = 1 \text{ mol}$, 由于该反应是可逆反应, 不能完全进行, 因此反应放出的热量小于 9.48 kJ; B. 利用盖斯定律可推出 $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) \quad \Delta H = -35.96 \text{ kJ/mol}$, 即 1 mol $\text{I}_2(\text{g})$ 与 1 mol $\text{I}_2(\text{s})$ 的能量相差 35.96 kJ; C. 两个反应的最终产物均为 $\text{HI}(\text{g})$, 其状态相同, 稳定性相同。
- B. A. 根据水煤气变换反应并结合反应历程相对能量可知, $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的能量高于 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的能量, 反应的焓变 ΔH 小于 0; B. 结合此图分析判断, ③是发生的过渡反应: $\text{CO}^+ + \text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{COOH}^+ + \text{H}_2\text{O}^+$; C. 由图可知步骤⑤中 $\text{H}-\text{O}$ 键, 在原反应物中已经存在, 则步骤⑤形成的化学键包括极性键 $\text{C}=\text{O}$, 非极性键 $\text{H}-\text{H}$ 键; D. 该历程中活化能 $E_{\text{正}} = 1.86 \text{ eV} - (-0.16 \text{ eV}) = 2.02 \text{ eV}$ 。
- C. A. 催化剂能降低反应的活化能, 则过程 II 是有催化剂的能量变化曲线; B. 由图可知, 二氧化碳催化合成液态甲酸的反应为 1 mol 二氧化碳和 1 mol 氢气反应生成 1 mol 液态甲酸放出 31.2 kJ 热量, 反应的热化学方程式为 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{HCOOH}(\text{l}) \quad \Delta H = -31.2 \text{ kJ/mol}$; C. 由 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{HCOOH}(\text{l})$ 可知, 反应物全部转化为生成物甲酸, 因此该反应的原子利用率为 100%, 符合绿色化学的理念; D. 二氧化碳与酸雨的形成无关, 该反应可用于 CO_2 的吸收和转化, 但不能缓解酸雨的形成。
- D. A. Fe^{3+} 参与反应①的反应, 但在反应②中又生成 Fe^{3+} , 说明 Fe^{3+} 是该反应的催化剂; B. 由图可知, 1 mol $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ 和 2 mol $\text{I}^-(\text{aq})$ 的总能量高于 2 mol $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 和 1 mol $\text{I}_2(\text{aq})$ 的总能量, 则 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) = 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$ 是放热反应; C. 催化剂能降低反应所需的活化能, 加入 Fe^{3+} 后降低了该反应的活化能; D. 由题意可知, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) = 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$ 是放热反应, 适当升高温度, 平衡逆向移动, $c(\text{I}_2)$ 减小, 蓝色变浅。
- C. A. 结合能量图可知, 反应 II 为放热反应, 根据反应机理图可知, 反应 II 的热化学方程式为: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -a \text{ kJ/mol} (a > 0)$; B. 结合反应机理和能量图可知, $E_{\text{正}} > E_{\text{逆}}$, 即 1 mol $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 和 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的总能量小于 1 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 3 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 的总能量; C. 催化剂可以通过参与反应改变反应历程降低反应的活化能, 从而可减少反应过程的能耗; D. $\text{CO}(\text{g})$ 属于中间产物, 不是催化剂。
- (1) $3\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -1266 \text{ kJ/mol}$
(2) 390.9
- $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -443.5 \text{ kJ/mol}$
解析: 由题意可得热化学方程式:
① $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -566 \text{ kJ/mol}$,
② $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_2 = -1453 \text{ kJ/mol}$,
由盖斯定律, $\frac{② - ①}{2}$ 得 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{2} = -443.5 \text{ kJ/mol}$ 。



解析:(1)已知:i. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})\longrightarrow\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_3(\text{g})$

$$\Delta H=-133\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



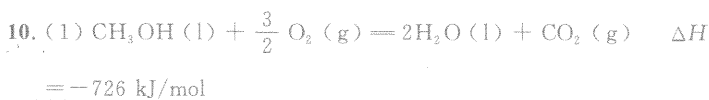
$$\Delta H=-100\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据盖斯定律,由 i - ii 得 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}(\text{g})+\text{HCl}(\text{g})\longrightarrow\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_3(\text{g})$ $\Delta H=-133\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-(-100\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=-33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (2) $\Delta H=E_{\text{a正}}-E_{\text{a逆}}$, 则 $E_{\text{a逆}}=E_{\text{a正}}-\Delta H=132\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-(-33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=165\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

提升题



解析:(2)根据盖斯定律 i - ii 得热化学方程式 $\text{CO}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ $\Delta H=-90\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



解析:依据盖斯定律可知 $\Delta H_1=\Delta H_2+\Delta H_3=-49\text{ kJ/mol}$ 。



焦点 3 盖斯定律的应用

基础题

1. D A. 盖斯定律实质上是能量守恒定律的体现; B. 浓硫酸稀释过程中也放出热量, 所以放出的热量大于 57.3 kJ; C. 能量越低的物质, 越稳定; D. 氢气的燃烧热化学方程式中燃料的计量数是 1 不能是 2。

2. C 根据盖斯定律, 将题中所给 3 个热化学方程式相加可得: $2\text{C}(\text{s})+2\text{O}_2(\text{g})=2\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H=-787\text{ kJ/mol}$, 由此可得 12 g C(s) 完全燃烧放出的热量为 393.5 kJ。

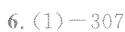
3. B 当升高温度时, 这两个反应都正向移动, 所以这两个反应的 $\Delta H>0$ 。由 ②-③ 得, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})=\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H=\Delta H_2-\Delta H_3$, 由于 $\Delta H>0$, 所以 $\Delta H_2>\Delta H_3$ 。由 ③-① $\times 2$ 得: $2\text{CH}_4(\text{g})=\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H=\Delta H_3-2\Delta H_1$, 由于 $\Delta H>0$, 所以 $\Delta H_3>2\Delta H_1$ 。

4. C A. 由图可知 1 mol C(s) 与 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 的能量比 1 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 的能量高 393.5 kJ; B. 由图可知, 1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 和 0.5 mol 的 $\text{O}_2(\text{g})$ 生成 1 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 放出 282.9 kJ 的热量, 所以反应 $2\text{CO}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{CO}_2(\text{g})$ 中, 反应物的总能量大于生成物的总能量; C. 由图可知 1 mol C(s) 与 0.5 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 生成 1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 放出热量为 393.5 kJ - 282.9 kJ = 110.6 kJ, 因此 $\text{C}\rightarrow\text{CO}$ 的热化学方程式为 $2\text{C}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{CO}(\text{g})$ $\Delta H=-221.2\text{ kJ/mol}$; D. 若热值是指一定条件

下单位质量的物质完全燃烧所放出的热量, 则 CO 热值为

$$\frac{282.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{28\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}\approx 10.1\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}, \text{单位不正确。}$$

5. D A. 根据图中信息得到 HCN 能量比 HNC 能量低, 再根据能量越低越稳定, 因此 HCN 比 HNC 稳定; B. 根据焓变等于生成物总能量减去反应物总能量, 因此该异构化反应的 $\Delta H=59.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=+59.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; C. 根据图中信息得出该反应是吸热反应, 因此正反应的活化能大于逆反应的活化能; D. 使用催化剂, 不能改变反应的反应热, 只改变反应路径, 反应热只与反应物和生成物的总能量有关。



$$(2) \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$$

解析: $\Delta H_3=\frac{\Delta H_2-\Delta H_1}{2}=-307\text{ kJ/mol}$ 。根据反应 (1)、(2) 可

$$\text{写出 } K_1=\frac{c^2(\text{O}_3)}{c^3(\text{O}_2)}, K_2=\frac{1}{c(\text{O}_2)\cdot c^2(\text{CH}_4)}。 \text{ 则 } \frac{K_2}{K_1}=\frac{c^2(\text{O}_2)}{c^2(\text{O}_3)\cdot c^2(\text{CH}_4)}=(K_3)^2, \text{ 因此 } K_3=\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}。$$



解析:(1) 过渡态物质的总能量与反应物总能量的差值为活化能, 中间体 OMC 生成吸附态 $\text{EO}(\text{ads})$ 的活化能为 $(-93\text{ kJ/mol})-(-176\text{ kJ/mol})=83\text{ kJ/mol}$ 。

(2) 由图可知, $\text{EO}(\text{g})$ 生成 $\text{AA}(\text{g})$ 放出热量 $(-117\text{ kJ/mol})-(-219\text{ kJ/mol})=102\text{ kJ/mol}$, 放热反应焓变为负值, 热化学方程式为 $\text{EO}(\text{g})\rightleftharpoons\text{AA}(\text{g})$ $\Delta H=-102\text{ kJ/mol}$ 。

提升题



解析: 由盖斯定律可知, $\frac{\text{i}-\text{ii}}{2}$ 可得 $\text{CO}(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 的热化学方程式为 $\text{CO}(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})\rightleftharpoons\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$, 则 $\Delta H=\frac{(-37.0\text{ kJ/mol})-(-45.4\text{ kJ/mol})}{2}=-41.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应的热化学方程式为 $\text{CO}(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})\rightleftharpoons\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H=-41.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



$$(2) \text{①}> \text{②} 17:20$$

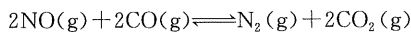
$$(3) \text{①} K=\frac{c^2(\text{CO}_2)}{c(\text{SO}_2)\cdot c^2(\text{CO})} \quad \text{② ad}$$

解析:(1) $\text{①} 2\text{NO}_2(\text{g})+\text{NaCl}(\text{s})\rightleftharpoons\text{NaNO}_3(\text{s})+\text{ClNO}(\text{g})$ ΔH_1 , $\text{②} 2\text{NO}(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{ClNO}(\text{g})$ ΔH_2 , 根据盖斯定律: $\text{①}\times 2-\text{②}$ 得反应 $4\text{NO}_2(\text{g})+2\text{NaCl}(\text{s})\rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3(\text{s})+2\text{NO}(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})$ $\Delta H_3=2\Delta H_1-\Delta H_2$;

(2) ① 对于反应 $2\text{NO}(\text{g})+2\text{CO}(\text{g})\rightleftharpoons\text{N}_2(\text{g})+2\text{CO}_2(\text{g})$, 当温度 $T_1>T_2$ 时, 反应达到平衡状态时, T_2 温度下 CO 物质的量变化 1.00 mol, T_1 温度下 CO 物质的量变化 1.20 mol, 说明温度升高, 平衡正向移动, 则该反应 $\Delta H<0$;

② 在容积均为 2 L 的甲、乙两个恒温(反应温度分别为 $T_1^\circ\text{C}$ 、 $T_2^\circ\text{C}$) 恒容密闭容器中, 分别加入物质的量之比为 1:1 的 NO 和 CO, 则

NO、CO 物质的量均为 2.00 mol,达到平衡状态,甲容器中 CO 物质的量剩余 0.80 mol,消耗 1.20 mol,列三段式:



初始/mol	2.00	2.00	0	0
转化/mol	1.20	1.20	0.60	1.20
平衡/mol	0.80	0.80	0.60	1.20

根据物质的量之比等于压强之比,则甲容器达平衡时,体系的压强与反应开始时体系的压强之比: $(0.8 + 0.8 + 0.6 + 1.2) : 4 = 17 : 20$;

(3)②a. 根据 $\rho = \frac{m}{V}$,在恒容状态下体积始终保持不变,反应过程中涉及非气体,说明反应过程中气体总质量不断变化,若混合气体密度保持不变,则已达平衡状态;b. 反应前后气体分子数不相同,说明反应过程中压强不断变化;c. 对于该可逆反应,达到平衡后若再充入一定量 CO_2 ,生成的 CO 不如充入的 CO_2 多,则新平衡体系混合气体中 CO 的体积分数减小;d. 分离出一部分 S,固体不影响各物质浓度,则正、逆反应速率均保持不变。

专题六 原子结构、分子结构、化学键

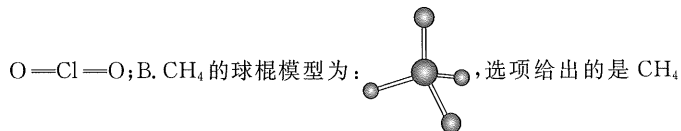
焦点 1 基本概念

基础题

1. A A. 同系物是指结构相似,在分子组成上相差一个或若干个 CH_2 原子团的化合物。由此可知,乙二醇和丙三醇不属于同系物; B. 同位素指的是质子数相同而中子数不同的同一元素的原子; C. 具有相同的分子式,但具有不同结构的现象称为同分异构现象,具有同分异构现象的化合物互称为同分异构体; D. 同种元素形成的几种性质不同的单质,称为该元素的同素异形体。

2. B A. 原子半径大小为: $\text{S} > \text{C} > \text{O}$,模型中原子的相对大小不正确; C. O 和 S 的电负性均强于 C,故共用电子对偏向 S 和 O; D. 羰基硫是直线型结构,但 $\text{C}=\text{O}$ 键与 $\text{C}=\text{S}$ 键的极性不同,是含极性键的极性分子。

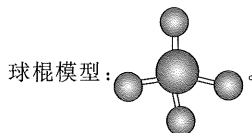
3. C A. 在 ClO_2 中 Cl 原子与 2 个 O 原子形成 4 个共价键,结构式为



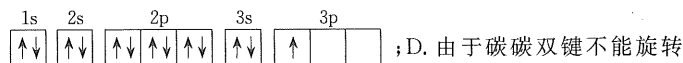
的空间填充模型; C. 在羟基中, O 原子最外层有 6 个电子,其中 1 个成单电子与 H 原子的电子形成一个共用电子对,其电子式为: $\cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{H}$; D. 中子数为 8 的 C 原子的质量数为 $6 + 8 = 14$,可表示为: $^{14}_6\text{C}$ 。

4. D A. PH_3 中 P 满足 8 电子的稳定结构,其电子式为 $\text{H} : \ddot{\text{P}} : \text{H}$;

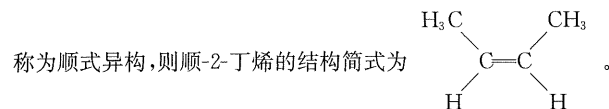
B. CCl_4 、 CBr_4 均为分子晶体,二者的组成和结构相似,相对分子质量 $\text{CCl}_4 < \text{CBr}_4$,则沸点 $\text{CCl}_4 < \text{CBr}_4$; C. P 最外层电子处于半充满的稳定状态,则第一电离能: $\text{S} < \text{P}$; D. CH_4 分子为正四面体结构,则



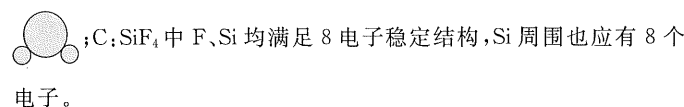
5. D A. 中子数为 18 的氯原子的质子数为 17、质量数为 35,原子符号为 $^{35}_{17}\text{Cl}$; B. 二氧化碳为共价化合物,电子式为: $\ddot{\text{O}} : : \text{C} : : \ddot{\text{O}} :$; C. 铝元素的原子序数为 13,价电子数为 3,铝原子轨道表示式为



而导致分子中原子或原子团在空间的排列方式不同所产生的异构现象,称为顺反异构,两个相同的原子或原子团排列在双键的同一侧

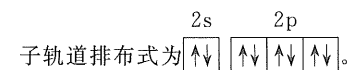
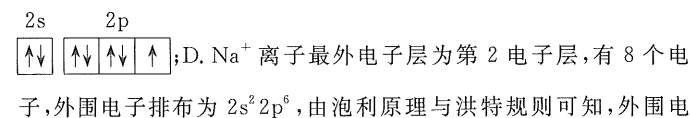


6. D A. F^- 的结构示意图: ; B. 水分子的空间填充模型:

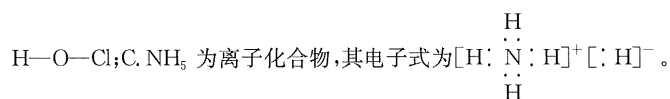


7. B A. 根据元素周期律,同周期从左至右,原子半径逐渐减小,可知,半径: $\text{P} > \text{S} > \text{Cl}$; B. 同一周期内,原子半径逐渐减小,电负性逐渐增大,故电负性: $\text{C} < \text{N} < \text{O}$; C. 同主族,从上至下,非金属性逐渐减弱,其氢化物的稳定性逐渐减弱; D. 同周期,从左至右,元素的第一电离能总体上呈增大的趋势,但 Mg 最外层的 3s 轨道为全充满状态,第一电离能 $\text{Mg} > \text{Al}$ 。

8. B A. Fe^{2+} 核外电子数为 24,由能量最低原理,可知核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$; B. Cu 原子核外电子数为 29,满足半满全满的稳定结构,能量最低,核外电子排布应为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$; C. F 原子最外电子层为第 2 电子层,有 7 个电子,外围电子排布为 $2s^2 2p^5$,由泡利原理与洪特规则可知,外围电子轨道排布式为



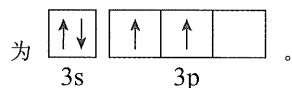
9. D A. 乙炔的空间结构模型为 ; B. HClO 的结构式为



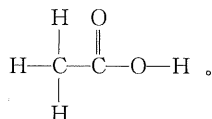
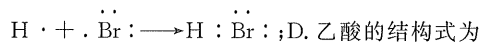
10. A 从表中电离能的数据可知 X 为第 II A 族元素, Y 为第 III A 族元素,原子序数 $X < Y$ 。A. 同周期主族元素从左到右,随着核电荷数的增加电负性逐渐增强,电负性: $X < Y$; B. 同周期主族元素从左到右,随着核电荷数的增加金属性逐渐减弱,与水反应剧烈程度: $X > Y$; C. X 为第 II A 族元素,最外层电子数为 2; D. Y 为第 III A 族元素, Y 的最高化合价为 +3。

提升题

11. C 基态硅原子的价层电子排布式为 $3s^2 3p^2$, 其轨道表示式

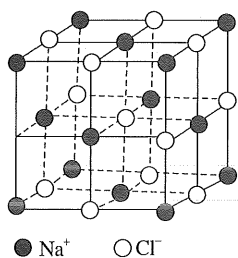


12. C A. CO_2 的电子式为: $\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}::$; B. HBr 的形成过程



13. D 由题干信息可知, 基态 Z 原子的电子填充了 3 个能级, 其中有 2 个未成对电子, 故 Z 为 C 或者 O, 根据多孔储氢材料前驱体结构图可知 Y 周围形成了 4 个单键, 再结合信息 M、W、X、Y、Z 五种元素原子序数依次增大, 故 Y 为 N, 故 Z 为 O, M 只形成一个单键, M 为 H, X 为 C, 则 W 为 B。A. 由分析可知, X、Y 的氢化物分别为 CH_4 和 NH_3 , 由于 NH_3 存在分子间氢键, 则氢化物沸点 $X < Y$; B. 根据同一周期从左往右主族元素的原子半径依次减小, 同一主族从上往下依次增大, 因此原子半径: $M < Z < Y < X$; C. 根据同一周期从左往右元素的第一电离能呈增大趋势, 但 IIA, VA 族元素反常, 因此第一电离能: $M < X < Z < Y$; D. 由于阳离子中的 Y 原子是 N 原子, 形成了类似于铵根离子的阳离子, 故存在配位键, 阴离子中的 W 为 B, 最外层上只有 3 个电子, 能形成 3 个共价键, 现在形成了 4 个共价键, 故还有一个配位键。

14. C A. CH_4 中心原子碳与氢原子形成 4 个 σ 键, 无孤电子对, 杂化轨道类型为 sp^3 杂化; B. 以非极性键结合起来的二原子分子, 如氧气、氢气、氯气、氮气等, 一定是非极性分子; C. 氯化钠的晶胞为



, Na^+ 和 Cl^- 的配位数均为 6, 分别在它

们的上下左右前后位置; D. 镍是 28 号元素, 在周期表中位于第四周期第 VIII 族, 根据构造原理, 基态原子的电子排布式为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ 。

15. C A. 例如 Be 和 He 元素最外层都只有 2 个电子, 但二者性质不相似; B. 同一周期元素中, 第一电离能随原子序数增加而呈增大趋势, 但第 II A 族元素和第 V A 族元素反常; C. I_3^+ 离子中心原子价层电子对数为 $2 + \frac{7-1-1 \times 2}{2} = 4$, 含有 2 对孤电子对, 所以几何构型为 V 形; D. H_2O_2 分子中 O—O 为非极性键, O—H 键为极性键, H_2O_2 是展开书页型结构, 该物质结构不对称, 正负电荷重心不重合, 为极性分子。

16. D A. ①是 Si 元素、②是 N 元素、③是 S 元素、④是 C 元素, 原子核外电子层数越多其原子半径越大, 同一周期元素原子半径随着

原子序数增大而减小, 所以原子半径: $① > ③ > ④ > ②$; B. ①、②、③、④分别是 Al 元素、Si 元素、P 元素、S 元素, 同一周期元素第一电离能随着原子序数增大而呈增大趋势, 但第 II A 族、第 V A 族第一电离能大于其相邻元素, 所以第一电离能: $③ > ④ > ② > ①$; C. 同一周期元素电负性随着原子序数增大而增大, 同一主族元素电负性随着原子序数增大而减小, ① Na、K、Rb 的电负性依次减小, ② N、P、S 的电负性 $N > S > P$, ③ Na、P、Cl 的电负性依次增大, 所以元素的电负性随原子序数增大而增大的是 ③; D. 某主族元素气态基态原子的逐级电离能分别为 738、1 415、7 733、10 450、13 630、17 995 等, 其第二和第三电离能相差较大, 则该元素位于第 II A 族, 该元素易失去 2 个电子生成阳离子 X^{2+} 。

17. B A. AlCl_3 中心原子价层电子对数 $= 3 + \frac{3-1 \times 3}{2} = 3$, 孤电子对数为 0, 因此 AlCl_3 的价层电子对互斥模型为平面三角形; C. Ni 的原子序数为 28, 其价电子排布式为 $3d^8 4s^2$; D. 次氯酸的电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$ 。

焦点 2 粒子间作用力

基础题

1. C A. HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 中 H—X 的键长依次变长, 所以 H—X 的键能依次减弱, 故分子稳定性减弱, 与键能有关; B. 金刚石与 Si 都属于原子晶体, 熔、沸点高低取决于共价键的强弱, 与键能有关; C. 稀有气体为单原子分子, 原子都形成稳定结构, 稀有气体一般难于发生化学反应, 与键能无关; D. 氮气分子中 $\text{N} \equiv \text{N}$ 的键能比氧气分子中 $\text{O} = \text{O}$ 的键能强, 故化学性质比氧气稳定, 与键能有关。

2. B 根据题中信息可知 BN 为原子晶体, 熔化时克服的微粒间作用力是共价键。A. 硝酸钠为离子晶体, 熔化时克服离子键; C、D. 冰和干冰、苯和萘均为分子晶体, 熔化时克服分子间作用力。

3. C A. SiCl_4 的分子结构与 CCl_4 相似, 则 SiCl_4 的结构是以 Si 原子为中心, Cl 原子在正四面体顶点的正四面体结构, 则 SiCl_4 的分子是由极性键构成的非极性分子; B. NH_4Cl 与 NaOH 均含有极性键和离子键, 均属于离子晶体; C. SiO_2 属于原子晶体, 熔沸点很高, SiCl_4 属于分子晶体, 熔沸点较低, 晶体类型不同导致沸点差异较大; D. 四者均属于离子晶体, 离子所带电荷数相同, 离子半径越小, 晶格能越大, 熔点越高, 同主族简单阴、阳离子从上往下半径依次增大, 则熔点: $\text{LiF} > \text{NaF} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ 。

4. C ①单原子分子中没有化学键, 如稀有气体分子晶体; ②金属晶体是由金属阳离子和自由电子构成的, 所以晶体中有阳离子不一定存在阴离子; ③金刚石属于原子晶体, 熔点最高, NaF 、 NaCl 都属于离子晶体, 氟离子半径小于氯离子半径, 故 NaF 的晶格能大于 NaCl , 则 NaF 的熔点更高, H_2O 、 H_2S 都属于分子晶体, 水分子之间存在氢键, 熔点较高, 熔点: 原子晶体 $>$ 离子晶体 $>$ 分子晶体, 故金刚石、 NaF 、 NaCl 、 H_2O 、 H_2S 晶体的熔点依次降低; ④共价化合物一定不含离子键, 但离子晶体中可能含有共价键, 如氢氧化钠、过氧化钠、铵盐等; ⑤ SiO_2 晶体中每个硅原子与 4 个氧原子形成 4 个 Si—O 共价键; ⑥分子间作用力影响物理性质, 分子稳定性属于化学性质; ⑦氯化钠属于离子晶体, 微粒之间作用为离子键, 熔化

时破坏离子键。

5. B A. 乙烯中碳碳双键的键能小于乙烷中碳碳单键的键能的 2 倍,但大于碳碳单键的键能;B. 氮气分子中存在氮氮三键,含有 1 个 σ 键和 2 个 π 键;C. 非金属性: $N > C$,与氧元素相比碳元素差距大,共价键的极性是 $C-O$ 键的极性大;D. 铵根离子中存在四个 $N-H$ 共价键,其中一个是配位键,这四个共价键采用的是 sp^3 杂化,键长和键能完全相同。

提升题

6. C A. NH_3 能与 Cu^{2+} 以配位键结合;B. NH_3 的空间结构为三角锥形, H_2O 的分子的空间结构为 V 形;D. NH_3 比 N_2 更易溶于水,是因为 NH_3 与水分子之间形成氢键。
7. D A. I_3^+ 的中心 I 原子形成 2 个 σ 键,孤电子对数为 $\frac{7-1-2 \times 1}{2} = 2$,VSEPR 模型为四面体形,立体构型为 V 形,中心 I 原子的杂化方式为 sp^3 杂化;B. CO_3^{2-} 的中心 C 原子形成 3 个 σ 键,孤电子对数为 $\frac{4+2-3 \times 2}{2} = 0$,VSEPR 模型和立体构型都是平面三角形, C 原子的杂化方式为 sp^2 杂化;C. HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 都是分子晶体,其相对分子质量依序增大,沸点也应依序升高,但是 HF 分子间存在氢键,使其分子间作用力增大,故 HF 的沸点在 HX 中最高;D. 金属性是化学性质,熔点是物理性质,两者没有因果关系,然而因为 $r(K^+) > r(Na^+)$,所以熔点: $KCl < NaCl$,又因为 Mg^{2+} 带电量是 Na^+ 的 2 倍且 $r(Na^+) > r(Mg^{2+})$,所以熔点: $NaCl < MgCl_2$,综上所述熔点: $MgCl_2 > NaCl > KCl$ 。
8. C A. 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 $CH_2ICOOH < CH_2BrCOOH$;B. 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: $F > Cl > Br$;C. 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 $O-H$ 键极性增强,更易电离,酸性增强,则 $25^\circ C$ 时的 pK_a 大小: $CHF_2COOH < CH_2FCOOH$;D. 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: $CH_2ClCOONa < CH_3COONa$ 。

9. abd

解析: $Na_2[Zn(OH)_4]$ 是离子化合物, Na^+ 和 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 之间形成离子键, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 内部存在配位键, $O-H$ 属于极性共价键。

专题七 元素周期律和元素周期表

焦点 1 元素周期律

基础题

微信公众号: 玩转数学黄老师

1. B A. 原子半径: $r(F) < r(N)$;B. 同主族元素自上而下,非金属性减弱。非金属性越强,其对应简单阴离子的还原性越弱,即还原性 $Se^{2-} > S^{2-}$;C. 同周期元素随着原子序数的递增,第一电离能呈递增趋势。因此第一电离能 $K < Fe$;D. 同周期元素从左向右,元素的非金属性增强,因此非金属性 $Cl > S$ 。
2. C C. H_2O 与 HF 相比,能形成更多的氢键,致使其沸点升高,与元素周期律无关。

3. D A. 该元素位于元素周期表的 d 区;B. Mn 元素的最高化合价为 +7 价;C. 该元素位于元素周期表的 VII B 族;D. 该元素是过渡元素,其某些氧化物,比如 MnO_2 可以作催化剂。
4. D 根据元素在周期表中的位置知, W、X 是第二周期元素而 Y 和 Z 位于第三周期,设 W 原子最外层电子数是 a,则 X、Y、Z 最外层电子数分别是 $a+1$ 、 $a-1$ 、 $a+2$,这四种元素的原子最外层电子数之和为 22,则 $a+a+1+a-1+a+2=22$,则 $a=5$,则 X、Y、Z、W 分别是 O、Si、Cl、N 元素。A. H_2O 和 HCl 均为分子晶体, H_2O 分子间存在氢键,其沸点比 HCl 高;B. 二氧化硅是原子晶体,二氧化氮是分子晶体,原子晶体的熔点高,即 SiO_2 的熔点比 NO_2 高;C. N 元素的非金属性比 Si 元素强, HNO_3 的酸性比 H_2SiO_3 酸性强, $Y < W$;D. 氧和氮元素位于同一周期,同周期从左到右元素的第一电离能呈现增大的趋势,但是氮的 2p 能级为半充满,较稳定,故第一电离能: $N > O$,即 $W > X$ 。
5. A A. 单质的密度属于物理性质,不能用于判断 Na、Mg 的金属性强弱。
6. B W、X、Y、Z 为短周期主族元素, WX_2 是形成酸雨的物质之一,且原子序数 $X > W$,则 X 为氧元素, W 为氮元素。Y 的原子序数大于氧元素,且最外层电子数与其 K 层电子数相等, Y 为镁元素。又根据 W、X、Y、Z 的最外层电子数之和为 19,推出 Z 为硫元素。A. 原子半径: $r(N) > r(O)$;B. H_2O 含有分子间氢键,沸点: $H_2O > H_2S$;C. Y 与 X 形成 MgO ,是离子化合物;D. Z 的最高价氧化物为 SO_3 ,在标准状况下为固态。
7. A A. CO_2 是分子晶体,熔沸点由分子间作用力决定, SiO_2 是共价晶体,熔沸点由硅氧共价键决定,二者熔沸点的大小不能说明非金属的强弱;D. CH_4 中 C 为 -4 价,说明 C 的非金属强于 H, SiH_4 中 Si 为 +4 价,说明 Si 的非金属弱于 H,则说明 C 的非金属性大于 Si。
8. A 根据基态 W 原子的核外电子总数是其最高能级电子数的 2 倍,可知 W 为氧。再根据阴离子的结构以及 X、Y、Z 形成共价键的个数可知 X 为氢, Y 为碳, Z 为氮。A. 碳、氢、氧形成的酸也可以是一元酸,例如: $HCOOH$;B. H^+ 与该阴离子形成化合物为 H_2N-CH_2-COOH ,该物质中含有氨基、羧基,因此该化合物是两性物质;C. 同周期元素自左向右第一电离能呈增大趋势,而 N 原子的 2p 能级半充满,较稳定,因此 N 的第一电离能大于 O。则三种元素的第一电离能由大到小的顺序为 $N > O > C$ 。
9. D 根据题目的描述,短周期元素 X 与 W, W 的核电荷数是 X 的 2 倍,据此可以推出 X 为氧、W 为硫。再由五种元素在元素周期表中的位置,可知 Y 为硅、Z 为磷、T 为砷。A. 氧、硫、磷三种元素的原子半径是依次递增的,但气态氢化物的稳定性取决于元素的非金属性。这三种元素中,氧元素非金属性最强,磷最弱,因此气态氢化物的稳定性是依次减弱的;B. Si 在自然界中主要以氧化物和硅酸盐的形式存在;C. SiO_2 是共价晶体,该晶体熔化时需要克服的是共价键,并非分子间作用力。
10. C 由图可知 a 是单质铁, b 为亚铁盐, c 为 $Fe(OH)_2$, d 为 $Fe(OH)_3$, e 为铁盐。A. $Fe + 2Fe^{3+} = 3Fe^{2+}$;B. 亚铁盐中 Fe 处于

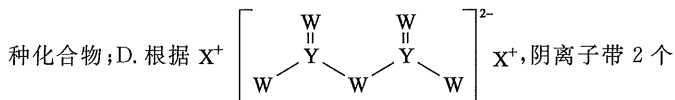
中间价态,既可以被氧化也可以被还原;C. 将铁盐加入浓碱液中会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀;D. 亚铁盐与碱反应可以生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 可以被氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可以与酸反应生成铁盐,铁盐可以被还原生成亚铁盐,可以循环转化。

11. B 因为 A、B、C、D、E 五种短周期非金属元素的原子序数依次增大,且 B、C、D 同周期,则 A 为第一周期元素 H, B、C、D 在第二周期, E 是第三周期元素。因为基态 A、B 原子的未成对电子数之和与基态 C 原子的未成对电子数相同,可推知 B 是碳元素、C 是氮元素。第一电离能: $B < D < C$, D 与 E 的最外层电子数相同,故 D、E 分别是 O、S。A、O 元素的电负性大于 N 元素; B、C、D、E 的简单氢化物分别是 NH_3 、 H_2O 、 H_2S , NH_3 中含有分子间氢键,所以 NH_3 沸点大于 H_2S 的沸点,故 $D > C > E$; C. 元素非金属性越强,简单离子的还原性越弱,故简单离子的还原性: $\text{S}^{2-} > \text{N}^{3-} > \text{O}^{2-}$; D. C、N、S 的最高正价分别是 +4、+5、+6 价, O 元素没有正价,故常见最高正价: $\text{S} > \text{N} > \text{C}$ 。
12. D G、M、W、X、Y、Z 都是短周期元素,结合原子序数和最高正化合价可以推知, G 为 Li 元素, M 为 N 元素, W 为 F 元素, X 为 Na 元素, Y 为 S 元素, Z 为 Cl 元素。A. Na 元素的金属性大于 Li 元素的金属性,则碱性: $\text{GOH} < \text{XOH}$; B. 由分析可知, W 为 F 元素, Y 为 S 元素, Z 为 Cl 元素,非金属性: $W > Z > Y$, 则对应氢化物的还原性: $\text{HW} < \text{HZ} < \text{H}_2\text{Y}$; C. 非金属性: $\text{Cl} > \text{S}$, 则最高价含氧酸的酸性: $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$; D. N^{3-} 、 F^- 、 Na^+ 的核外电子结构相同,核电荷数越大,半径越小,则离子半径: $\text{N}^{3-} > \text{F}^- > \text{Na}^+$ 。

提升题

13. D A. N 元素基态原子价电子为 $2s^2 2p^3$, 电子云轮廓图有哑铃形和球形两种; B. Se 元素基态原子的电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$; C. 同周期越靠右电负性越大, 同主族越靠上电负性越大, O、F、Cl 电负性由大到小的顺序为 $\text{F} > \text{O} > \text{Cl}$; D. As 原子的 4p 轨道为稳定的半充满结构, 元素的第一电离能大于相邻元素。
14. D 由所给分子结构, 结合题目信息, X、Y 为同主族短周期元素, 且 X 可形成两个共价键, X 为 O, Y 为 S, 由于 Y、Z 为原子序数依次增大的短周期主族元素, 则 Z 为 Cl。A. X、Y、Z 分别是 O、S、Cl, 同周期元素原子半径从左到右依次减小, 故 $\text{S} > \text{Cl}$; B. 化合物 YXZ_2 是 SOCl_2 , 由于 Cl 和 O 的非金属性都强于 S, 故 Cl 为 -1 价, O 为 -2 价, 所以 S 为 +4 价; C. Cl 的含氧酸 HClO 为弱酸, S 的含氧酸 H_2SO_4 为强酸, 酸性 $\text{HClO} < \text{H}_2\text{SO}_4$; D. X、Y、Z 的氢化物分别为 H_2O 、 H_2S 、 HCl , 酸性 $\text{HCl} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$ 。
15. B 短周期主族元素 W、X、Y、Z 的原子序数依次增大, X 的原子半径是所有短周期主族元素中最大的, 则 X 为 Na 元素; 根据结构, W 最外层有 6 个电子, 原子序数小于 11, 则 W 为 O 元素; Y 最外层有 4 个电子, 原子序数大于 11, 则 Y 为 Si 元素; W 的核外电子数为 8, 与 X、Z 的最外层电子数之和相等, 则 Z 最外层有 7 个电子, 只能为 Cl 元素; Y 的原子序数是 Z 的最外层电子数的 2 倍, 符合题意, 据此分析解答。根据上述分析, W 为 O 元素, X 为 Na 元素, Y 为 Si 元素, Z 为 Cl 元素。A. 同一周期, 从左向右, 非金属性增强, 同一主族, 从上到下, 非金属性减弱, 则元素非金属性强弱

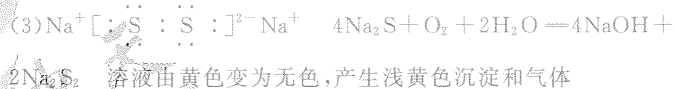
的顺序为 $\text{Cl} > \text{Si}$, 即 $Z > Y$; B. 硅为原子晶体, 熔点高于钠, 即 Y 单质的熔点高于 X 单质; C. O 与 Na 能够形成氧化钠和过氧化钠 2



单位负电荷, 其中 O 都满足 8 电子稳定结构。

16. C 短周期元素 R、X、Y、Z 的原子核外 L 层电子数之和为 32, 四种元素的 L 层均含有 8 个电子, 均为第三周期元素, 根据图示可知, R 的最高价氧化物溶于水的溶液, 浓度为 0.01 mol/L 时, $\text{pH} = 12$, R 对应的碱为一元强碱, 则 R 为 Na; Y 的溶液 $\text{pH} = 2$, 为一元强酸, 则 Y 为 Cl; Z 对应的溶液的 pH 小于 2, Z 元素最高价氧化物对应的水化物为二元强酸, 则 Z 为 S; X 最高价氧化物对应的水化物为弱酸, 则 X 为 P 元素, 据此分析解答。A. X、Y 形成的化合物 PCl_5 不满足 8 电子结构; B. R 元素与氢元素形成的化合物是 NaH , H 元素化合价是 -1, 具有强还原性; C. R_2Z_8 为 Na_2S_8 , Na_2S_8 为离子化合物, 含离子键和非极性共价键; D. 非金属的非金属性越强, 气态氢化物的热稳定性越强, 则气态氢化物的热稳定性: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{S} > \text{PH}_3$, 即 $Y > Z > X$ 。
17. C A. X 化合价为 +1, 其原子序数小于其他四种元素, X 为 H 或 Li; B. 同一周期, 原子序数大的原子半径小, 故 $r(\text{M}) > r(\text{W})$; C. X_2W 可能为 H_2S , H 并未形成 8 电子稳定结构; D. Y 为氮元素, M 为磷元素, 都位于第 VA 族。

18. (1) 第三周期第 VIIA 族



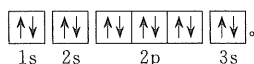
焦点 2 元素周期表

基础题

1. B A. 由于 S^{2-} 的还原性强于 Cl^- , 故 Cl_2 的氧化性强于 S 单质, 说明 Cl 的非金属性强于 S; B. 物质的水溶性不能作为比较两种元素之间非金属性强弱的依据; C. 两种简单气态氢化物中, HCl 的稳定性强于 H_2S , 说明 Cl 的非金属性强于 S; D. HClO_4 为 Cl 元素的最高价氧化物对应的水化物, H_2SO_4 为 S 元素的最高价氧化物对应的水化物, HClO_4 的酸性强于 H_2SO_4 , 说明 Cl 的非金属性强于 S。
2. A X、Y、Z、Q、R 为原子序数依次增大的短周期主族元素, R 原子最外层上的电子数是 Q 原子最外层电子数的 4 倍, 则 Q 只能处于第 I A 族, R 处于第 IV A 族, R 与 X 最外层电子数相同, 二者同主族, 且 R 的原子半径较大, 故 X 为 C 元素, R 为 Si 元素; 最外层电子数 $Z > Y > 4$, 且二者原子半径小于碳原子, 故 Y、Z 处于第二周期, Z 能够形成离子 Z^{2-} , 故 Z 为 O 元素, 则 Y 为 N 元素; Q 离子核外电子排布与 O^{2-} 相同, 且 Q 处于第 I A 族, 故 Q 为 Na 元素, 据此进行解答。根据上述分析可知 X 是 C 元素, Y 是 N 元素, Z 是 O 元素, R 是 Si 元素, Q 是 Na 元素。A. 化合物 XZ_2 是 CO_2 , 该物质是共价化合物, 由分子构成, 分子中只含有共价键; B. 在上述五种元素中只有 Q 表示的 Na 元素是金属元素, 因此五种元素中 Q 的金

- 属性最强;C. 元素的非金属性越强,其简单氢化物的稳定性就越强,由于元素的非金属性 $N > C$,所以氢化物的稳定性 $NH_3 > CH_4$;D. 元素的非金属性越强,其最高价氧化物对应的水化物的酸性就越强,由于元素的非金属性 $N > Si$,所以酸性: $HNO_3 > H_2SiO_3$ 。
3. B 由图可知,R、Y 位于第ⅠA族,X 位于第ⅣA族,Z 位于第ⅥA族,Q 位于第ⅦA族,由原子序数 $X < Y < Z < Q < R$,及图中原子半径大小关系可推出 X 为碳,Y 为钠,Z 为硫,Q 为氯,R 为钾。A. X (碳)的电负性比 Q (氯)的小;B. Q 的简单离子为 Cl^- ,R 的简单离子为 K^+ ,两者核外电子排布相同, K^+ 核电荷数大,吸引电子能力强,所以 K^+ 的离子半径小于 Cl^- 的离子半径;C. Z、Q 的简单气态氢化物分别为 H_2S 、 HCl ,非金属性: $S < Cl$,所以简单气态氢化物稳定性 $H_2S < HCl$;D. Y、R 的最高价氧化物对应的水化物分别为 $NaOH$ 、 KOH ,碱性 $NaOH < KOH$ 。
4. C X、Y、Z、W 均为常见的短周期非金属元素,X 为氧元素,由常温下,其最简单氢化物水溶液(浓度均为 0.01 mol/L)的 pH、原子半径可知,Y 对应最简单氢化物水溶液的 $pH > 7$,且原子半径大于 O,则 Y 为 N;Z 的原子半径大于 N,Z 的最简单氢化物水溶液的 $pH = 2$,为一元强酸,则 Z 为 Cl;W 的原子半径最大,且 0.01 mol/L W 的最简单氢化物水溶液的 $2 < pH < 7$,可知 W 为 S,据此分析解答。由上述分析可知,X 为 O、Y 为 N、Z 为 Cl、W 为 S。A. 根据上述分析,Y 为 N 元素;B. Y 的氢化物为氨气,X 的氢化物为水,二者能够反应生成 $NH_3 \cdot H_2O$;C. Z 为 Cl,最高价为 +7 价,最高价氧化物对应水化物的化学式为 $HClO_4$;D. W 为 S 元素,最高价氧化物对应水化物为硫酸,是强酸。
5. D 由“元素 Q、R、W、Y、X 在元素周期表 2、3、4 周期中,元素 Q、R、W、Y 与元素 X 相邻,且 X 元素为磷元素”可知 Q、R、W、Y 分别为 N、Si、S、As 中的一种。因为 W 的氯化物为正四面体型,则应为 $SiCl_4$,则 W 为 Si,又 W 与 Q 形成高温陶瓷,高温陶瓷可联想到 Si_3N_4 ,则 Q 为 N,Y 的最高价氧化物的水化物为强酸,且与 P 相邻,则 Y 只能是 S,R 为 As,所以 Q、R、W、Y、X 分别为 N、As、Si、S、P。A. W 的氧化物为 SiO_2 ,其晶体类型为共价晶体;B. Q 的单质为 N_2 ,在空气中广泛存在,在空气中的体积分数约为 78%;C. R 最外层电子数为 5,则最高化合价为 +5,在 R 和 Y 形成的化合物中,R 的最高价化合物应为 As_2S_5 ;D. Q、R、X 的氢化物分别为 NH_3 、 AsH_3 、 PH_3 ,因三者中只有 NH_3 分子间存在氢键,所以沸点最高,因相对分子质量 $AsH_3 > PH_3$,则 AsH_3 分子间的作用力大于 PH_3 ,故沸点 $AsH_3 > PH_3$,氢化物沸点顺序为 $NH_3 > AsH_3 > PH_3$,所以沸点最低的是 X 的氢化物。
6. D A. 第四周期元素中,铬元素含有的未成对电子数最多,其价层电子排布为 $3d^5 4s^1$;B. 第三周期主族元素的离子半径,电子层越多,半径越大,具有相同电子排布的离子,原子序数大的离子半径小,所以第三周期元素的离子半径中阴离子半径大于阳离子半径,且铝离子的半径最小;C. 卤素氢化物中, HCl 的沸点最低是因为 HF 分子间存在氢键, HCl 分子间没有氢键,且 HCl 分子间的范德华力较小;D. 价层电子对互斥理论中, σ 键电子对和孤对电子对计入中心原子的价层电子对数,而 π 键电子对数不计入。

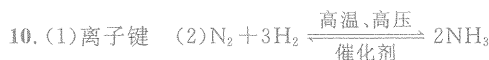
7. A 短周期元素 R 的第三电离能激增,说明该原子最外层有 2 个电子,位于第ⅡA族。又因为存在第五电离能,说明核外电子数的数目大于 4,因此 R 为镁元素。A. 镁元素的价层电子为 $3s^2$,处于全满稳定结构,其第一电离能大于同周期的相邻元素;C. 镁元素位于元素周期表的 s 区;D. 镁元素基态原子的轨道表示式为



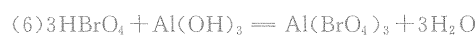
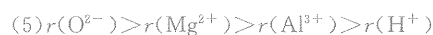
8. C 短周期主族元素 X、Y、Z、Q、R 的原子序数依次增大,X 的简单阴离子与锂离子具有相同的电子层结构,说明 X 为氢元素;Y 原子最外层电子数等于内层电子数的 2 倍,为碳元素;Q 的单质与稀硫酸剧烈反应生成 X 的单质,为活泼金属,可能为钠、镁、铝中的一种。向 $100 \text{ mL } X_2R$ 的水溶液中缓缓通入 RZ_2 气体,根据溶液的 pH 变化分析,应为硫化氢和二氧化硫的反应,即 R 为硫,Z 为氧。A. $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S \downarrow$,根据图像分析,当二氧化硫标准状况下的体积为 336 mL 时,溶液的 pH 为 7,说明 $n(SO_2) = \frac{0.336 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 0.015 \text{ mol}$,硫化氢的物质的量为 $0.015 \text{ mol} \times 2 = 0.03 \text{ mol}$,其浓度为 $\frac{0.03 \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 0.3 \text{ mol/L}$;B. 非金属性越强,其简单气态氢化物的稳定性越强,故稳定性顺序为: $Z > R > Y$;C. Q 为活泼金属钠、镁、铝中的一种,工业上通常采用电解法冶炼 Q 的单质;D. 二氧化硫通入 $Ba(NO_3)_2$ 溶液中会产生硫酸钡沉淀。

提升题

9. C W、X、Y、Z 为同一短周期元素,根据图知,X 能形成 4 个共价键,Z 能形成 1 个共价键,则 X 位于第ⅣA族,Z 位于第ⅦA族或第ⅠA族,且 Z 核外最外层电子数是 X 核外电子数的一半,故 Z 只能是最外层 7 个电子,则 X 原子核外有 14 个电子,X 为 Si 元素,Z 为 Cl 元素,该阴离子中 Cl 元素为 -1 价、X 元素为 +4 价,根据化合价的代数和为 -1 价,Y 为 -3 价,所以 Y 为 P 元素,根据阳离子所带电荷知,W 为 Na 元素,通过以上分析知 W、X、Y、Z 分别是 Na、Si、P、Cl 元素。A. WZ 为 $NaCl$, $NaCl$ 是强酸强碱盐,其水溶液呈中性;B. 同一周期元素非金属性随着原子序数增大而增强,则非金属性 $Cl > P > Si$,所以非金属性 $Z > Y > X$;C. Y 为 P 元素,Y 的最高价氧化物的水化物是 H_3PO_4 为中强酸;D. Y 为 P 元素,其最外层有 5 个电子,P 原子形成 2 个共价键且该阴离子得到 W 原子一个电子,所以 P 原子达到 8 电子结构,即 Y 原子达到 8 电子结构。



(4) 制造光纤 第四周期第Ⅷ族



(7) 0.022 mol

解析:(7) X 为 $NH_4Al(SO_4)_2$ 。向 0.01 mol X 溶液中加入 $0.024 \text{ mol } Ba(OH)_2$,溶液中依次发生如下反应: $Al^{3+} + 2Ba^{2+} + 2SO_4^{2-} + 3OH^- = Al(OH)_3 \downarrow + 2BaSO_4 \downarrow + NH_4^+ + OH^- = NH_3 \cdot H_2O$, $Al(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$ 。生成 $BaSO_4$ 的物质的量为 0.02 mol ,生成 $Al(OH)_3$ 的物质的量为 0.01 mol 。

0.008 mol=0.002 mol,生成沉淀的物质的量的总和为0.022 mol。

11. (1) Al³⁺ 第四周期第Ⅲ族



(5) ①共价化合物 ②-3 ③d

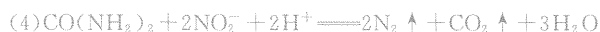
解析:由各元素在周期表中的位置可得①~⑩元素分别为 H、C、N、O、Na、Mg、Al、S、Cl、Ar。

(4)均由①、④、⑤、⑧四种元素组成的两种化合物,分别为 NaHSO₄和 NaHSO₃,其反应的化学方程式为 NaHSO₄+NaHSO₃→Na₂SO₄+SO₂↑+H₂O,离子方程式为 H⁺+HSO₃⁻→H₂O+SO₂↑。

(5)②Ga和 As是同周期元素,同周期从左到右原子半径依次减小,原子半径 As<Ga,As对电子对吸引能力强,GaAs中 As的化合价为-3。③元素的原子半径、气态氢化物的热稳定性、最高价氧化物对应水化物的碱性均可用元素周期律解释。同种元素含氧酸分子的酸性与非羟基氧的个数有关,不能用元素周期律解释。

12. (1)洪特规则 (2)> >

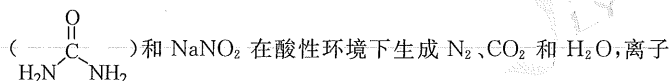
(3)肼分子间存在氢键,乙烯分子间无氢键



V形 (5)①分子晶体 ②4 $\frac{4 \times 145}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}}$



解析:(1)电子在能量相同的轨道(即等价轨道)上排布时,总是尽可能分占不同的轨道且自旋方向同向,由此可知题中该排布方式违背了洪特规则;(2)同一主族从上到下,第一电离能逐渐减小,所以第一电离能 N>P;同一主族从上到下,电负性逐渐减弱,所以电负性 P>As;(3)N元素电负性较大,所以肼分子间存在氢键,乙烯分子间无氢键,导致肼的沸点高于乙烯;(4)尿素

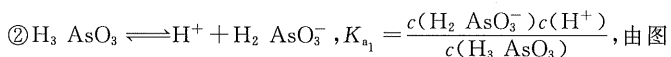


方程式为: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{N}_2 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$; NO_2^- 中孤电子对数为 $\frac{5+1-2 \times 2}{2}=1$,价层电子对数为2,

故 NO_2^- 离子的立体构型(即空间构型)为V形;(5)①GaCl₃的熔点为77.9℃,熔点较低,应为分子晶体;②由晶胞结构可知,每个Ga原子周围有4个紧邻等距的As原子;晶胞中含有As原子的个数为4,含有Ga原子的个数为 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6=4$,晶胞体积为 $V=$

$(a \text{ pm})^3=(a \times 10^{-10} \text{ cm})^3=a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$,则晶胞密度为 $\rho=\frac{m}{V}=$

$\frac{M}{N_A V}=\frac{4 \times 145}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}}$;(6)①由图可知,pH在7.35~7.45之间时,As元素以H₃AsO₃形式存在,所以患者用药后人体中含As元素的主要微粒是H₃AsO₃;



可知,pH=9.3时, $c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-)=c(\text{H}_3\text{AsO}_3)$,此时 $K_{a1}=$

$$\frac{c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{AsO}_3)}=c(\text{H}^+)=10^{-9.3}。$$

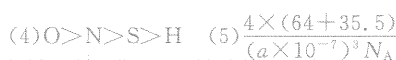
13. (1)ⅦB 3 (2): $\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$ 1:1 (3)> (4)SiO₂是共价晶

体,熔化时破坏共价键,干冰是分子晶体,熔化时破坏分子间作用力,所以SiO₂熔点高于干冰 (5)32

解析:(1)锰元素的原子序数为25,位于元素周期表第四周期ⅦB族;钴元素的原子序数为27,价电子排布式为3d⁷4s²,则3d轨道有3个未成对电子。(2)二氧化碳为共价化合物,电子式为: $\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$,分子中含有碳氧双键,双键中含有1个σ键和1个π键,则σ键与π键的数目比为2:2=1:1。(3)元素的非金属性越强,原子半径越小,形成共价键的键长越小、键能越大,碳元素的非金属性强于硅元素,则C—H键的键能大于Si—H键。(4)共价(或原子)晶体的熔沸点高于分子晶体,二氧化硅为原子晶体,熔化时破坏共价键,干冰是分子晶体,熔化时破坏分子间作用力,则二氧化硅晶体的熔点高于干冰。(5)同主族元素的价电子数相同,由C原子的价电子排布式为2s²2p²可知,锗元素的价电子排布式为4s²4p²,则锗元素的原子序数为32。

14. (1)1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹或[Ar]3d¹⁰4s¹ (2)氨分子与水分子

之间存在氢键;氨与水均为极性分子,相似相溶 (3)2 sp²杂化



解析:(1)Cu为第29号元素,Cu的基态原子核外电子排布式1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹或[Ar]3d¹⁰4s¹。(2)NH₃极易溶于水,其原因主要是氨分子与水分子之间存在氢键,氨与水均为极性分子,相似相溶。(3)工业上常用醋酸二氨合铜溶液来吸收合成氨原料气体中的CO(Ac⁻代表CH₃COO⁻)与铜原子相连的NH₃有2个,则配合物[Cu(NH₃)₂]Ac中心原子的配位数为2;在一定条件下NH₃与CO₂能合成尿素[CO(NH₂)₂],尿素中C原子轨道的杂化类型为sp²杂化,C与O形成双键。(4)(NH₄)₂SO₄中的原子非金属性越强电负性越强,构成(NH₄)₂SO₄的四种元素电负性从大到小顺序为O>N>S>H。(5)铜的化合物种类很多,如图是氯化亚铜的晶胞结构(黑色球表示Cu⁺,白色球表示Cl⁻),已知晶胞的棱长为a nm,N_A表示阿伏加德罗常数,一个晶胞中Cu的数目为: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}=4$,氯原子的数目为4,则氯化亚铜密度为:

$$\rho=\frac{m}{V}=\frac{\frac{4 \times (64 + 35.5)}{N_A} \text{ g}}{(a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3}=\frac{4 \times (64 + 35.5)}{(a \times 10^{-7})^3 N_A} \text{ g/cm}^3。$$

专题八 化学反应速率与化学平衡

焦点1 化学反应速率和化学平衡的移动

基础题

1. B A.该反应的正反应是放热的,降低温度使平衡正向移动,则v_B(正)>v_B(逆);B.其他条件不变时,起始时向容器中充入各0.64 mol的A和B,相当于增大压强,此时平衡逆向移动,此时平衡时生成C的物质的量小于原来的2倍,即n(C)<0.48 mol;C.平衡

时 $c(\text{B}) = 0.02 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}) = \frac{0.32 \text{ mol} - 0.20 \text{ mol}}{10 \text{ L}} \times 2 = 0.024 \text{ mol/L}$, $K = \frac{(0.024 \text{ mol/L})^2}{0.02 \text{ mol/L}}$ 。再充入 0.32 mol B 和 0.16 mol C 之后, B 、 C 的浓度分别为 0.052 mol/L 、 0.04 mol/L , 该温度下的浓度商 $Q = \frac{(0.04 \text{ mol/L})^2}{0.052 \text{ mol/L}}$ 。经计算得知 $\frac{Q}{K} > 1$, 该平衡逆向移动, 到达新平衡时 A 的转化率降低; D . $v(\text{B}) = \frac{\Delta c(\text{B})}{\Delta t} = \frac{0.08 \text{ mol}}{10 \text{ L} \times 2 \text{ min}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$, 且 $\frac{v(\text{B})}{v(\text{C})} = \frac{1}{2}$, 则 $v(\text{C}) = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$ 。

2. B A. 前 2 min 的平均反应速率 $v(\text{X}) = v(\text{Y}) = \frac{0.04}{10 \times 2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$; B. 其他条件不变, 再充入 0.1 mol X 和 0.1 mol Y , 相当于加压, 该反应气体物质的量不变化, 所以加压平衡不移动, 再次平衡时 Y 的转化率不变; C. 当 $v_{\text{逆}}(\text{Y}) = 2v_{\text{正}}(\text{Z})$ 时, 反应未达到平衡; D . 该反应在 300°C 时, 平衡常数为 1.44, 降温平衡右移, 250°C 时的平衡常数大于 1.44。
3. C A. SO_2 与 O_2 的反应为放热反应, 温度升高, 化学反应速率加快, 缩短达到平衡的时间, 平衡向逆反应方向移动, SO_2 的转化率减小; B. 该反应的正反应为气体分子数减小的放热反应, 压强增大, 平衡向正反应方向移动, SO_3 的百分含量增大, 升高温度, 平衡向逆反应方向移动, SO_3 的百分含量减小; C. 平衡常数不受压强影响, 但受温度影响, 温度升高, 平衡向逆反应方向移动, 平衡常数减小; D . 温度升高, 正逆反应速率都增大, 逆反应速率增大的倍数大于正反应速率增大的倍数, 平衡向逆反应方向移动。
4. D A. 500 s 内用 N_2O_5 表示的平均速率为: $v(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{(5.00 - 3.52) \text{ mol/L}}{500 \text{ s}} = 2.96 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 则 $v(\text{NO}_2) = 2v(\text{N}_2\text{O}_5) = 5.92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; B. 根据表中数据可知, 1 000 s 时达到平衡状态, 此时 N_2O_5 的平衡浓度为 2.50 mol/L , 则 T_1 温度下该反应平衡时 N_2O_5 的转化率为 $\frac{(5.0 - 2.5) \text{ mol/L}}{5.0 \text{ mol/L}} \times 100\% = 50\%$; C. 达到平衡后, 其他条件不变, 将容器的体积压缩到原来的 $1/2$, 若平衡不移动, 则 $c(\text{N}_2\text{O}_5) = 5.00 \text{ mol/L}$, 缩小容器体积后压强增大, 平衡逆向移动, 则 N_2O_5 的浓度增大, 即 $c(\text{N}_2\text{O}_5) > 5.00 \text{ mol/L}$; D . 反应 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H > 0$, 为吸热反应, 升高温度平衡正向移动, 平衡常数增大, 所以温度高, 平衡常数大。

提升题

5. B A. 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{X}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HX}(\text{g})$ 是一个反应前后气体系数不变的反应, 达平衡后, 压缩容器, 则反应物浓度增大, 但平衡不移动; B. 已知水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 是二元弱碱, 能发生类似于多元酸的电离形式, 第一步电离方程式为: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$, 则在水中它的第二步电离方程式为 $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{OH}^-$; C. 化学反应的热效应取决于反应的始终态, 与反应过程无关, 所以同温同压下, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$ 在光照和点燃条件下的 ΔH 相同; D . $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, 碳酸

根的水解是吸热过程, 所以温度升高, 促进其水解, $c(\text{HCO}_3^-)$ 变大, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 变小, 则 $c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{CO}_3^{2-})$ 变大。

6. B A. 甲为绝热过程, 随反应进行, 气体物质的量减少, 由图像可知开始反应时, 甲容器内压强增大, 可知反应体系温度升高, 即该反应为放热反应, $\Delta H < 0$; B. a 、 c 两点压强相等, a 点温度大于 c 点, 可知气体的总物质的量: $n_a < n_c$; C. 由图像可知, a 、 b 为平衡点, 平衡时容器的压强: $p_{\text{甲}} > p_{\text{乙}}$; D . a 、 b 点达到平衡, a 点温度较高、压强较大, 所以 $v_{a\text{正}} > v_{b\text{正}}$ 。

焦点 2 化学平衡常数

基础题

1. C A. 由题图可知, 压强不变时, 升高温度, $\varphi(\text{B})$ 减小, 平衡逆向移动, 故正反应为放热反应, $\Delta H < 0$, 温度不变时, 增大压强, $\varphi(\text{B})$ 减小, 平衡逆向移动, 故 $a < b + c$, 则 $\Delta S > 0$; B. M 、 N 点的温度相同, 化学平衡常数相同; C. P 、 M 点的压强相同, 降低温度, $\varphi(\text{B})$ 增大, 平衡正向移动, A 的转化率增大, 转化率: $\text{P} < \text{M}$; D . 恒温恒容条件下, 向容器中再充入少量 A , 相当于对体系加压, 结合题图可知, 达到新平衡时, $\varphi(\text{B})$ 减小。
2. B A. 反应为气体体积减小的反应, 增大压强, 平衡向正反应方向移动; B. 生成 1.6 mol C 时转化 0.8 mol B , 则 B 的平衡转化率是 $\frac{0.8 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \times 100\% = 40\%$; C. 化学平衡常数只与温度有关, 温度不变化学平衡常数不变; D . 升高温度, A 的转化率增大, 说明平衡向正反应方向移动, 得出正反应为吸热反应, $\Delta H > 0$ 。
3. D A. K 很大, 表示该反应正向进行的程度很大, 但 NO 与 CO 反应速率较小, 在排入大气之前没有反应完全; B. K 只与温度有关, 增大压强 K 不变; C. $\Delta H < 0$, 升高温度, 反应速率加快, 平衡向逆反应方向移动, K 减小; D . 选用适宜的催化剂可加快反应速率, 使尾气净化, 达到尾气排放标准。
4. B A. 图表数据分析, 平衡常数随温度升高减小, 说明平衡逆向进行, 逆向是吸热反应, 正向是放热反应; B. 在 80°C 时, 测得某时刻 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 CO 浓度均为 0.5 mol/L , $Q_c = \frac{c[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{c^4(\text{CO})} = \frac{0.5}{0.5^4} = 8 > 2$, 说明平衡逆向移动, 则此时 $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$; C. 80°C 达到平衡时, 测得 $n(\text{CO}) = 0.3 \text{ mol}$, $c(\text{CO}) = \frac{0.3 \text{ mol}}{0.3 \text{ L}} = 1 \text{ mol/L}$, 依据平衡常数计算式, $K = \frac{c[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{c^4(\text{CO})} = 2$, 则 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的平衡浓度为 2 mol/L ;
- D. 25°C 时反应 $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g})$ 的平衡常数为 $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$ 的平衡常数的倒数, $K = \frac{1}{5 \times 10^4} = 2 \times 10^{-5}$ 。
5. D 由题意 I 中可建立如下三段式:

	$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$		
起始 (mol/L)	0.6	0	0
变化 (mol/L)	0.4	0.4	0.2
平衡 (mol/L)	0.2	0.4	0.2

- A. 由三段式数据可知, I 中 NO_2 的平衡转化率为 $\frac{0.4 \text{ mol/L}}{0.6 \text{ mol/L}} \times$

100%≈66.7%;B. I中平衡时 $c(\text{O}_2)=0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验 II 相当于在 I 基础上再加入 NO, 平衡会逆向移动, $c(\text{O}_2)<0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; C. 平衡时 $v_{\text{正}}(\text{NO}_2)=v_{\text{逆}}(\text{NO})$, 即 $k_{\text{正}}c^2(\text{NO}_2)=k_{\text{逆}}c^2(\text{NO})\cdot c(\text{O}_2)$, 得 $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}=\frac{c^2(\text{NO})\cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO}_2)}=K$; D. I 中平衡时 $c(\text{O}_2)=0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 该反应是吸热反应, 升高温度, 平衡向正反应方向移动, 达到平衡状态时 I 中 $c(\text{O}_2)>0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

6. (1) $0.075\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$

(2) D

(3) $0.15\text{ mol}^{-2}\cdot\text{L}^2$

(4) >

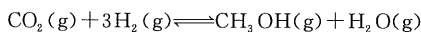
解析: (1) 从反应开始到 20 分钟时, CH_3OH 的平均反应速率

$v(\text{CH}_3\text{OH})=\frac{0.50\text{ mol/L}}{20\text{ min}}=0.025\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$, 根据方程式可得:

$v(\text{H}_2):v(\text{CH}_3\text{OH})=3:1$, 所以 $v(\text{H}_2)=0.075\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$;

(2) 从 30 分钟到 35 分钟达到新的平衡, $c(\text{CH}_3\text{OH})$ 增大, A. 从 30 分钟到 35 分钟时, 若减小压强, 需要增大容器体积, 甲醇的浓度减小; B. 加入催化剂, 使化学反应速率正反应与逆反应改变的倍数相同, 因此平衡不发生移动, 物质的浓度也不变; C. 升高温度, 平衡逆向移动, $c(\text{CH}_3\text{OH})$ 会减小; D. 增大反应物的浓度, 平衡正向移动, 产生更多的甲醇, 使其浓度增大。

(3) 由图可知, 20 分钟达平衡时, $c(\text{CH}_3\text{OH})=0.50\text{ mol/L}$



起始浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1	3	0	0
变化浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.50	1.50	0.50	0.50
平衡浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.50	1.50	0.50	0.50

$$K=\frac{c(\text{CH}_3\text{OH})\cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2)\cdot c^3(\text{H}_2)}=\frac{0.50\times 0.50}{0.50\times 1.50^3}\approx 0.15\text{ mol}^{-2}\cdot\text{L}^2;$$

(4) 如果在 30 分钟时, 再向容器中充入 2 mol CO_2 和 6 mol H_2 , 保持温度不变, 若平衡不发生移动, 则 CH_3OH 的浓度应该是 1 mol/L。但是增大浓度的同时, 容器的压强也增大, 增大压强, 平衡向气体体积减小的方向即向正反应方向移动, 因此 CH_3OH 的浓度大于 1 mol/L。

提升题

7. C 对比乙和丙, 平衡时, 丙中 $\Delta c(\text{C})=2.0\text{ mol/L}$, 则 $\Delta c(\text{A})=1.0\text{ mol/L}$, 容器丙的体积为 1.0 L, 所以 $\Delta n(\text{A})=1.0\text{ mol}$, 所以容器丙中 A 的转化率为 $\frac{1.0\text{ mol}}{6.0\text{ mol}}=\frac{1}{6}$, 同理可得容器乙中 A 的转化率也为 $\frac{1}{6}$, 且容器乙和容器丙中的投料比相同, 所以两容器内达到

等效平衡, 但容器丙的压强大于容器乙, 说明压强对该反应的平衡无影响, 所以 $1+x=2$, 解得 $x=1$, 该反应的化学方程式为 $\text{A}(\text{g})+\text{B}(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$ 。A. 甲乙投料相同, 乙比甲先达到平衡, 说明乙中

温度高反应速率快, 则 $T_1<T_2$, 而甲中平衡时 C 的浓度更大, 说明升高温度平衡逆向移动, 则反应为放热反应; B. 据图可知 10 min 时 $\Delta c(\text{C})=1.0\text{ mol/L}$, 根据方程式可知相同时间内 $\Delta c(\text{B})=0.5\text{ mol/L}$, 所以 $v(\text{B})=\frac{0.5\text{ mol/L}}{10\text{ min}}=0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; C.

根据图像可知容器乙中达到平衡时 $c(\text{C})=1.0\text{ mol/L}$, $c(\text{A})=$

$3.0\text{ mol/L}-0.5\text{ mol/L}=2.5\text{ mol/L}$, $c(\text{B})=1.0\text{ mol/L}-0.5\text{ mol/L}=$

0.5 mol/L , 所以该温度下的平衡常数为 $\frac{1.0^2}{2.5\times 0.5}=0.8$; 当乙容器

中有 3.0 mol A、1.0 mol B 和 2.0 mol C 时浓度商为 $\frac{2.0^2}{3.0\times 1.0}=$

$\frac{4}{3}>0.8$ (该反应前后气体系数之和相等可以用物质的量代替浓度

计算浓度商), 所以平衡逆向移动, 即 $v_{\text{逆}}>v_{\text{正}}$; D. 反应前后气体总

物质的量不变, 所以容器丙内平衡时 C 的体积分数为 $\frac{2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 1.0\text{ L}}{6.0\text{ mol}+2.0\text{ mol}}\times 100\%=25\%$, 再充入 1.5 mol A、0.5 mol

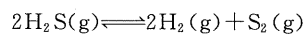
B, A 和 B 的投料比未发生改变, 而该反应平衡不受压强影响, 所以新的平衡与原平衡为等效平衡, C 的体积分数不变。

8. C A. 增大压强, 该反应的平衡正向移动, 但是平衡常数不发生变化; B. 催化剂只改变反应速率, 平衡时 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的浓度不变; D. 恒容时充入乙烯气体, 平衡正向移动, 但乙烯的平衡转化率降低。

9. (1) 断裂 2 mol H—S 键 (2) $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

(3) 40% (4) $\frac{4p_1}{45}$

解析: 设从开始到平衡 H_2S 变化的物质的量为 n , 则



起始物质的量/mol	1	0	0
变化物质的量/mol	n	n	$0.5n$
平衡物质的量/mol	$1-n$	n	$0.5n$

在恒温恒容条件下气体的压强与物质的量成正比, 则

$$\frac{1}{1-n+n+0.5n}=\frac{p_1\text{ MPa}}{1.2p_1\text{ MPa}}, \text{ 解得 } n=0.4\text{ mol}.$$

(1) 当反应达到平衡状态时, 正、逆反应速率相等, 则当断裂 1 mol H—H 键, 同时反应物断裂 2 mol H—S 键。

(2) 从开始到平衡, $v(\text{H}_2)=\frac{0.4\text{ mol}}{\frac{2\text{ L}}{5\text{ min}}}=0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

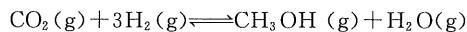
(3) H_2S 的平衡转化率为 $\frac{0.4\text{ mol}}{1\text{ mol}}\times 100\%=40\%$ 。

(4) 化学平衡常数的值

$$K_p=\frac{\left(\frac{0.4\text{ mol}}{1.2\text{ mol}}\times 1.2p_1\right)^2\times \left(\frac{0.2\text{ mol}}{1.2\text{ mol}}\times 1.2p_1\right)}{\left(\frac{0.6\text{ mol}}{1.2\text{ mol}}\times 1.2p_1\right)^2}=\frac{4p_1}{45}.$$

10. (1) 40% (2) $\frac{0.2\times 0.2}{0.3\times 0.9^3}$

解析: (1) 反应热与参加反应的物质的物质的量成正比, 由热化学方程式知, 3 mol 氢气完全转化时放出热量为 49.4 kJ, 则放出热量 19.76 kJ 时, H_2 的转化率为 $\frac{19.76}{49.4}\times 100\%=40\%$; (2) 用三段式法计算得:



起始/mol/L	0.5	1.5	0	0
转化/mol/L	0.2	0.6	0.2	0.2
平衡/mol/L	0.3	0.9	0.2	0.2

$$K=\frac{c(\text{CH}_3\text{OH})\cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2)\cdot c^3(\text{H}_2)}=\frac{0.2\times 0.2}{0.3\times 0.9^3}.$$

$$11. (1) \textcircled{1} \text{指示剂} \quad \textcircled{2} K = \frac{(0.01 - \frac{c_1 V_1}{V})}{\frac{c_1 V_1}{V} \times (0.01 + \frac{c_1 V_1}{V})}$$

(2) 偏小

解析: (1) ①步骤③的目的, 是为了测定剩余的 Ag^+ 的量, 当 Ag^+ 恰好完全反应后, Fe^{3+} 开始与 SCN^- 结合, 溶液显红色, 所以 Fe^{3+} 在这里起到指示剂的作用。②将 $0.01 \text{ mol/L Ag}_2\text{SO}_4$ 溶液与 $0.04 \text{ mol/L FeSO}_4$ 溶液 ($\text{pH} = 1$) 等体积混合后, $c(\text{Ag}^+) = 0.01 \text{ mol/L}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.02 \text{ mol/L}$, 反应后清液中剩余 $c(\text{Ag}^+) = \frac{c_1 V_1}{V} \text{ mol/L}$, 则反应的 Ag^+ 的浓度为 $(0.01 - \frac{c_1 V_1}{V}) \text{ mol/L}$ 。由方程式可知, 消耗 Fe^{2+} 浓度为 $(0.01 - \frac{c_1 V_1}{V}) \text{ mol/L}$, 剩余的 Fe^{2+} 浓度为 $[0.02 - (0.01 - \frac{c_1 V_1}{V})] \text{ mol/L} = (0.01 + \frac{c_1 V_1}{V}) \text{ mol/L}$, 生成的 Fe^{3+} 的浓度为 $(0.01 - \frac{c_1 V_1}{V}) \text{ mol/L}$, 那么该反应的平衡常数 K

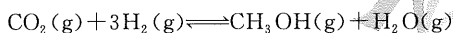
$$= \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Ag}^+)} = \frac{(0.01 - \frac{c_1 V_1}{V})}{\frac{c_1 V_1}{V} \times (0.01 + \frac{c_1 V_1}{V})}$$



$$\Delta H = -122.5 \text{ kJ/mol}$$

$$(2) \textcircled{1} < \quad \textcircled{2} \text{C} \quad \textcircled{3} \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} \quad 30$$

解析: (3) 恒温恒容时, 容器内的压强与物质的量成正比, 设反应前 1 小时, 气体的总物质的量为 x , 则 $\frac{100 \text{ MPa}}{80 \text{ MPa}} = \frac{4 \text{ mol}}{x}$, $x = 3.2 \text{ mol}$ 。设参加反应的 CO_2 的物质的量为 y , 列三段式得:



起始物质的量/mol	1	3	0	0
变化物质的量/mol	y	$3y$	y	y
平衡物质的量/mol	$1-y$	$3-3y$	y	y

则 $1-y+3-3y+y+y=3.2$, 解得 $y=0.4 \text{ mol}$, 反应前 1 小时内, H_2

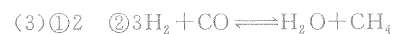
$$\text{的分压变化率} = \frac{\Delta p(\text{H}_2)}{\Delta t} = \frac{100 \text{ MPa} \times \frac{3 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} - 80 \text{ MPa} \times \frac{1.8 \text{ mol}}{3.2 \text{ mol}}}{1 \text{ h}} =$$

$$30 \text{ MPa} \cdot \text{h}^{-1}$$

13. (1) ① < ②优点是升高温度, 反应速率较快; 缺点是正反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 产物的转化率较低

(2) ①Pd 膜能选择性分离出 H_2 , 平衡正向移动, 平衡转化率增大

②BD ③1:8



解析: (2) ②A. 由图可知 Pd 膜只允许 H_2 通过, 即对气体分子的透过具有选择性; B. 过程 2 为 H_2 的解离过程, 根据题意“ $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ 该反应的正反应活化能远小于逆反应的活化能”, 所以该过程的 $\Delta H < 0$; C. 加快 H 原子的迁移, 可降低 $c(\text{H})$, 促进解离平衡右移; D. $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ $\Delta H < 0$, 所以 H 原子结合为 H_2 的过程为吸热反应。

③设起始时 $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CO}) = b \text{ mol}$, 容器的体积为 $V \text{ L}$ 。无 Pd

膜时 CO 的平衡转化率为 75%, 根据三段式可知平衡时 $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CO}) = 0.25b \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = n(\text{CO}_2) = 0.75b \text{ mol}$, 此时反应的平

$$\text{衡常数} K = \frac{\frac{0.75b}{V} \times \frac{0.75b}{V}}{\frac{0.25b}{V} \times \frac{0.25b}{V}} = 9$$

当 Pd 膜存在时, 有一部分 H_2 被选择性分离, CO 的转化率为 90%。根据三段式可知平衡时

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CO}) = 0.1b \text{ mol}, n(\text{CO}_2) = 0.9b \text{ mol}, \text{设平衡时}$$

$n(\text{H}_2) = d \text{ mol}$, 此时反应的化学平衡常数 $K = 9 = \frac{\frac{0.9b}{V} \times \frac{d}{V}}{\frac{0.1b}{V} \times \frac{0.1b}{V}}$, 解得 $d = 0.1b$ 。所以被分离出去的 H_2 为 $0.9b - 0.1b = 0.8b$, 则 a、b 口中的 H_2 质量之比为 1:8。

(3) ①恒定总压 1.70 MPa 且 $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CO})} = \frac{12}{5}$ 时, 可知初始时 CO 、 H_2O 的压强分别为 0.5 MPa、1.2 MPa。由于该反应的气体分子数目不变, 且各物质前的系数同为 1, 则平衡时 $p(\text{CO}) = 0.1 \text{ MPa}$ 、 $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.8 \text{ MPa}$ 。因此条件 1 时 $K_p = \frac{0.4 \text{ MPa} \times 0.4 \text{ MPa}}{0.1 \text{ MPa} \times 0.8 \text{ MPa}} = 2$ 。

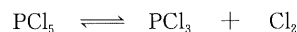
焦点 3 等效平衡

基础题

1. D A. 由图可知, 0~50 s 内 Cl_2 的浓度变化量为 0.06 mol/L,

$$v(\text{Cl}_2) = \frac{0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{50 \text{ s}} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \text{B. 由图可}$$

知, 250 s 时达到平衡, 平衡时 $c(\text{Cl}_2) = 0.10 \text{ mol/L}$, 则:

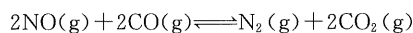


起始浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5	0	0
转化浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.1	0.1	0.1
平衡浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.4	0.1	0.1

该温度下平衡常数 $K = \frac{0.1 \times 0.1}{0.4} = 0.025$; C. 平衡时 $c(\text{PCl}_3) =$

0.10 mol/L, 保持其他条件不变, 升高温度, 平衡时 $c'(\text{PCl}_3) = 0.11 \text{ mol/L}$, 浓度增大, 平衡向正反应方向移动, 该反应正反应为吸热反应, $\Delta H > 0$; D. 反应达平衡后, 再向容器中充入 1 mol PCl_5 , 相当于增大压强, 平衡向逆反应方向进行, 与原平衡相比, PCl_5 转化率降低, 达到平衡时 $c(\text{Cl}_2) < 0.2 \text{ mol/L}$ 。

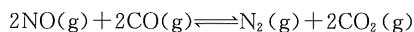
2. B A. 由图可知, 甲容器中反应先达到平衡, 则温度 $T_1^\circ\text{C}$ 大于 $T_2^\circ\text{C}$, 甲容器中二氧化碳的物质的量小于丙容器, 说明升高温度, 平衡向逆反应方向移动, 该反应为放热反应; B. 乙容器和甲容器的反应温度相同, 起始一氧化氮的物质的量乙容器大于甲容器, 增大反应物的浓度, 平衡向正反应方向移动, 二氧化碳的体积分数增大, 则达到平衡时, 乙中二氧化碳的体积分数比甲中的大; C. 由题给数据可建立如下三段式:



起始(mol/L)	0.1	0.1	0	0
变化(mol/L)	0.05	0.05	0.025	0.05
平衡(mol/L)	0.05	0.05	0.025	0.05

由三段式可知, 温度为 $T_1^\circ\text{C}$ 时, 反应的平衡常数 $K = \frac{0.025 \times 0.05^2}{0.05^2 \times 0.05^2} =$

10. 若起始时向甲中充入 0.40 mol 一氧化氮、0.40 mol 一氧化碳、0.40 mol 氮气和 0.40 mol 二氧化碳, 此时浓度商 $Q_c = \frac{0.2 \times 0.2^2}{0.2^2 \times 0.2^2} = 5 < K$, 平衡向正反应方向移动, 则反应达到新平衡前正反应速率大于逆反应速率; D. 由题中所给数据可建立如下三段式:



起始(mol/L)	0.1	0.1	0	0
变化(mol/L)	0.06	0.06	0.03	0.06
平衡(mol/L)	0.04	0.04	0.03	0.06

由三段式可知, 温度为 $T_1^\circ\text{C}$ 时, 反应的平衡常数 $K = \frac{0.03 \times 0.06^2}{0.04^2 \times 0.04^2} = \frac{2700}{64}$, 则逆反应的化学平衡常数为 $\frac{16}{675}$; $T_2^\circ\text{C}$ 时, 起始时向丙中充入 0.10 mol 氮气和 0.20 mol 二氧化碳, 若假设达平衡时氮气的转化率为 60% 成立, 由假设可建立如下三段式:



起始(mol/L)	0.05	0.1	0	0
变化(mol/L)	0.03	0.06	0.06	0.06
平衡(mol/L)	0.02	0.04	0.06	0.06

由三段式数据可得逆反应的化学平衡常数为 $\frac{0.06^2 \times 0.06^2}{0.02 \times 0.04^2} = \frac{81}{200} \neq \frac{16}{675}$, 则假设不成立, 达平衡时氮气的转化率不等于 60%。

3. D. A. 27°C 时, 该平衡体系中 NO_2 的物质的量分数为 20%, N_2O_4 的物质的量分数为 80%, 设物质的量分别为 0.2 mol、0.8 mol, 由方程式 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 可知, 转化 NO_2 的物质的量为 1.6 mol, 则该平衡体系中 NO_2 的转化率为 $\frac{1.6 \text{ mol}}{1.6 \text{ mol} + 0.2 \text{ mol}} = \frac{8}{9}$; B. 速率比值等于化学计量数之比, 平衡时, 正逆反应速率相等, 则平衡时, NO_2 的消耗速率为 N_2O_4 消耗速率的 2 倍; C. 正反应为放热反应, 则降低温度, 平衡正向移动, 将盛有 NO_2 的密闭玻璃球放入冰水中其颜色会变浅; D. 平衡常数只受温度的影响, 温度不变, 平衡常数不变。

	n/mol	X(g)	+	Y(g)	$\rightleftharpoons$	W(?)	+	2Z(g)
甲 起始		1		1		0		0
平衡		0.4		0.4		0.6		1.2
乙 起始		0		0		2		4
一边倒后		2		2		0		0
平衡		0.8		0.8		1.2		2.4

乙起始投料相当于甲的二倍; 若甲为 2 L, 乙为 4 L (此时 $p_{\text{甲}} = p_{\text{乙}}$), 则甲乙等效, 起始投料乙是甲的 2 倍, 平衡量乙也是甲的 2 倍, 把乙从 4 L 变成 5 L 时, 相当于减压, 乙的各组分物质的量不变, 平衡不移动, 故此反应为反应前后分子数不变的反应, 即 W 为非气态, 据此解题。A. 综上所述分析, W 为非气态; B. 适当降温, 因为正反应放热, 可使乙中平衡向右移动, 使平衡时 $c_{\text{Z}}(\text{Z})$ 增大, 则

$$\frac{c(\text{Z})_{\text{甲}}}{c(\text{Z})_{\text{乙}}} < \frac{0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.48 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.25; \text{C. 平衡常数 } K = \frac{\left(\frac{1.2 \text{ mol}}{2 \text{ L}}\right)^2}{\frac{0.4 \text{ mol}}{2 \text{ L}} \cdot \frac{0.4 \text{ mol}}{2 \text{ L}}} =$$

9; D. 乙中平衡时, X 的物质的量浓度为 $0.8 \text{ mol} \div 5 \text{ L} = 0.16 \text{ mol/L}$, 甲中 $c(\text{X}) = 0.4 \text{ mol} \div 2 \text{ L} = 0.2 \text{ mol/L}$, 所以平衡后正反应速率 $v_{\text{正}}(\text{X})$: 甲 > 乙。

提升题

5. C. A. 容器 2 等效于两个容器 1 达到平衡后再压缩到容器 1 的体积达到的平衡, 增大压强, 反应速率加快, 有 $v_1 < v_2$, 对于该反应, 增大压强, 平衡向正方向移动, $c_2 > 2c_1$; B. 该反应正反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, $K_1 > K_3$, 因 $p_2 < 2p_1$, $p_3 > p_1$, 则 $p_2 < 2p_3$; C. 容器 3 看作是容器 1 达到平衡后升高温度的新平衡, 升高温度反应速率加快, 则 $v_1 < v_3$, 对于该反应, 升高温度, 平衡逆向移动, $\alpha_1(\text{SO}_2) > \alpha_3(\text{SO}_2)$; D. 对于该反应, 增大压强平衡向正方向移动, 则平衡时 $c_2 > 2c_1$, $c_3 < c_1$, 则 $c_2 > 2c_3$, $\alpha_1(\text{SO}_2) + \alpha_2(\text{SO}_3) < 1$, $\alpha_1(\text{SO}_2) > \alpha_3(\text{SO}_2)$, 则 $\alpha_2(\text{SO}_3) + \alpha_3(\text{SO}_2) < 1$ 。

6. I. 丙 > 甲 > 乙 II. CD III. >

解析: I. 乙因为是绝热容器, 该反应为放热反应, 所以相对于甲, 乙的温度比甲高, 升高温度平衡逆向移动, SO_2 的转化率降低; 比较甲、丙, 该反应为气体体积减小的反应, 丙在恒压的条件下, 甲相对于丙, 相当于减小压强, 平衡逆向移动, SO_2 的转化率降低, 综上所述, 三个容器中 SO_2 的转化率从大到小的顺序为: 丙 > 甲 > 乙; II. A. 甲为恒温恒容的密闭容器, 所以温度一直保持不变, 故温度不变不能用于判断该反应是否处于平衡状态, 故 A 不选; B. 甲、乙均为恒容密闭容器, 又由于该反应全为气体参加的反应, 所以在恒容的密闭容器中密度始终保持不变, 故 B 不选; C. 在恒容的密闭容器中, 该反应为非等体积反应, 所以压强不变时, 该反应处于平衡状态, 故选 C; D. 一定条件下, 当 $v(\text{正}) = v(\text{逆}) \neq 0$ 时, 反应体系中所有参加反应的物质的物质的量或浓度保持恒定不变, 则 O_2 浓度保持不变可用于判断该反应是否处于平衡状态, 故选 D; 故答案选 CD; III. 丙为恒温恒压的密闭体系, 所以相同温度下在容器丙中分别投入 4 mol SO_2 、2 mol O_2 和 2 mol SO_2 、1 mol O_2 进行反应平衡不发生移动, 则所释放的能量前者为后者的两倍; 但前者反应温度为 400°C , 后者反应温度为 500°C , 且该反应为放热反应, 所以平衡逆向移动, 则前者释放的能量大于后者的两倍, 故答案为 >。

7. (1) ① $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +236 \text{ kJ/mol}$ ② $\Delta S > 0, \Delta H > 0$, 高温时 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, 反应能自发进行(合理即可) ③ ad

(2) ① 1 ② 进气比越大, 反应温度越低

解析: (1) ③ b. 反应在绝热恒压下进行, 反应体系中压强始终不变, 因此不能判断反应是否达到平衡状态;

c. 在任何时刻都存在 $v(\text{CO}) = 2v(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$, 若 $2v_{\text{正}}(\text{CO}) = v_{\text{逆}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$, 则 $v_{\text{逆}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 2v_{\text{正}}(\text{CO}) = 4v_{\text{正}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$, 未处于平衡状态; d. 该反应是在绝热恒压条件下进行, 若反应未达到平衡状态, 体系的温度就会发生变化。反之, 则反应达到了平衡状态。

(2) ① 反应 II 的化学方程式为: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$\Delta H < 0$ 。由 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{H}_2\text{O})} = 1.5$, $c(\text{CO}) + c(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ mol/L}$, 则 $c(\text{CO}) = 3 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol/L}$, 平衡时 CO 的平衡转化率为 40%, 反应

改变的 $\Delta c(\text{CO}) = 3 \text{ mol/L} \times 40\% = 1.2 \text{ mol/L}$, 平衡时各气体的物质的量浓度为 $c(\text{CO}) = 1.8 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 0.8 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2) = 1.2 \text{ mol/L}$, $c(\text{CO}_2) = 1.2 \text{ mol/L}$, 则该温度下反应平衡常数 $K = \frac{1.2 \times 1.2}{0.8 \times 1.8} = 1$ 。

②在其他条件不变时, 增大进气比 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{H}_2\text{O})}$ 会导致 H_2O 的转化率增大, 而 CO 的转化率降低, 因此若达到相同的 CO 平衡转化率时, 进气比 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{H}_2\text{O})}$ 低的平衡正向进行程度大于进气比高的, 由于该反应的正反应是放热反应, 反应正向进行程度越大, 反应放出热量越多, 反应体系的温度就越高。因此, 进气比 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{H}_2\text{O})}$ 越大, 反应温度越低。

专题九 速率、平衡图像

基础题

1. B A. 同一温度下, 压强越大, N_2 的体积分数越小, 根据图像可知, $p_1 < p_2$; B. b、c 两点对应温度 $b < c$, 该反应为吸热反应, 温度越高, 平衡常数越大, $K_c > K_b$; C. 速率之比等于化学计量数之比, $3v(\text{NH}_3)_{\text{正}} = 2v(\text{H}_2)_{\text{逆}}$; D. 对于反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$, 假设反应前氨气的物质的量为 1 mol , 反应的氨气的物质的量为 x , 则 $\frac{\frac{x}{2}}{1-x+\frac{x}{2}+\frac{3x}{2}} = \frac{\frac{x}{2}}{1+x} = 0.1$, 解得 $x = 25\%$, 因此氨气的转化率为 25% 。

2. B 脱硝反应为: $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 该反应为气体系数和减小的反应, 所以 $\Delta S < 0$, 根据该反应在一定条件下可自发进行, 即有 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 所以得出 $\Delta H < 0$, 反应为放热反应。A. 由图可知, 反应物总能量高于生成物总能量, 正反应为放热反应, 与分析的结果相符; B. 由分析可知该反应正反应为放热反应, 所以, 升温平衡向左移动, 平衡常数 K 变小; C. t_1 时刻, 加入催化剂, 正反应速率瞬间变大, 但平衡不移动, 正反应速率保持不变; D. 仅增加 O_3 , 平衡向右移动, NO_2 转化率升高。

3. C 设平衡时 CH_4 的转化浓度为 x , 则有:



起始浓度/(mol · L ⁻¹)	0.1	0.1	0	0
转化浓度/(mol · L ⁻¹)	x	x	$2x$	$2x$
平衡浓度/(mol · L ⁻¹)	$0.1-x$	$0.1-x$	$2x$	$2x$

A. 依据三段式可知平衡时 CO 和 H_2 的物质的量相等; B. 该平衡的正向反应是气体分子数增大的反应, 同一温度下压强越小, 则 CH_4 的转化率就越高。据此可知压强 p_1 最小, p_4 最大; C. 在 $T^\circ\text{C}$ 时, CH_4 的转化率为 80% , 可计算出 $x = 0.1 \text{ mol} \times 80\% = 0.08 \text{ mol}$ 。则平衡时 CH_4 、 CO_2 、 CO 、 H_2 的物质的量浓度分别为 0.02 mol/L 、 0.02 mol/L 、 0.16 mol/L 、 0.16 mol/L 。此时反应的平衡常数 $K = \frac{(0.16 \text{ mol/L})^2 \times (0.16 \text{ mol/L})^2}{0.02 \text{ mol/L} \times 0.02 \text{ mol/L}} = 1.6384$; D. 从图中可以看出, 随着温度的升高, CH_4 的转化率增大。

4. D A. 随着温度的升高, CO 的平衡转化率降低, 这说明升温时平

衡逆向移动, $Q < 0$; B. 相同温度下增大 H_2 的浓度, CO 的平衡转化率增大。因此, $\alpha_1 > \alpha_2$; C. 假定 $n(\text{CO}) = a \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = 2a \text{ mol}$, 根据曲线上的点:



$n_0(\text{mol})$	a	$2a$	0	0
$\Delta n(\text{mol})$	$0.5a$	a	$0.25a$	$0.25a$
$n_{\text{平}}(\text{mol})$	$0.5a$	a	$0.25a$	$0.25a$

$$\text{那么该反应平衡常数 } K = \frac{\frac{0.25a}{2} \cdot \frac{0.25a}{2}}{\left(\frac{0.5a}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^4} = 4。$$

5. D 由图可知, b 点 NO_2 的转化率最高, 则温度为 $T^\circ\text{C}$ 时, b 点恰好达到平衡状态, 而 ab 曲线上对应容器的体积均小于 $V_2 \text{ L}$, 起始投料相同, 则 NO_2 的起始浓度均大于 b 点, ab 曲线上物质的反应速率均大于 b 点, 所以 ab 曲线上反应均先于 b 点达到平衡状态, 即 ab 曲线上反应均达到平衡状态, 故 a 点所示条件下 $v(\text{正}) = v(\text{逆})$, C 错误; 由于 a 点时 NO_2 的转化率为 40% , a 点反应三段式为:



起始量(mol)	1	0	0
变化量(mol)	0.4	0.2	0.4
平衡量(mol)	0.6	0.2	0.4

各物质平衡浓度为 $c(\text{NO}_2) = \frac{0.6}{V_1} \text{ mol/L}$, $c(\text{N}_2) = \frac{0.2}{V_1} \text{ mol/L}$,

$c(\text{CO}_2) = \frac{0.4}{V_1} \text{ mol/L}$ 。A. $T^\circ\text{C}$ 时, 该反应的化学平衡常数 $K =$

$$\frac{c(\text{N}_2) \cdot c^2(\text{CO}_2)}{c^2(\text{NO}_2)} = \frac{\frac{0.2}{V_1} \times \left(\frac{0.4}{V_1}\right)^2}{\left(\frac{0.6}{V_1}\right)^2} = \frac{4}{45V_1}$$

; B. 因为 b 点恰好达到平衡状态, b 点以后, 随着容器体积的增大, NO_2 的起始浓度减小, 反应速率减慢, 达到平衡的时间延长, 故 bc 曲线上反应均未达到平衡状态, 并且 NO_2 的起始浓度均小于 b 点, 反应速率也小于 b 点, 则 bc 曲线上反应正向进行, 即图中 c 点所示条件下: $v(\text{正}) > v(\text{逆})$; D. 反应 $2\text{C}(\text{s}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ 正向气体体积增大, 恒温恒容条件下, 平衡体系中再充入一定量的 NO_2 , 相当增大压强, 平衡逆向移动, NO_2 的平衡转化率减小, 即向 a 点平衡体系中充入一定量的 NO_2 , 达到平衡时, NO_2 的转化率比原平衡小。

6. D 根据浓度随时间的变化曲线可知, 曲线 a 为 X 的浓度变化曲线, 呈不断增大趋势的曲线为 Z 的浓度变化曲线, 先增大后减小的曲线为 Y。B. 三种不同的物质浓度曲线交于一点, 表明 t_1 时刻, 三种物质的浓度相同; C. t_2 时刻 Y 物质的浓度在减小, Z 物质的浓度在增大, 表明 $\text{Y} \rightarrow 2\text{Z}$ 的反应在正向移动, Y 物质的消耗速率大于生成速率; D. 从图像中可知, X 已完全转化为 Y, 若无 ② 反应进行, 此时 $c(\text{Y}) = c_0$ 。随着 ② 反应的进行, 物质 Y 浓度的变化量为 $c_0 - c(\text{Y})$, 那么物质 Z 浓度的变化量为 $2[c_0 - c(\text{Y})]$, 该关系在 t_3 时刻后依然成立。

7. (1) 直线形

(2) -362.8

(3) 小于

(4) ①a ②CD ③缩小容器体积(或增大压强) ④ $\frac{1}{45}$

解析:(1) CO_2 的中心原子的价层电子对数为 $2 + \frac{4-2 \times 2}{2} = 2$, 且无孤电子对, 因此 CO_2 的 VSEPR 模型为直线形。

(3) 使用催化剂 2 时, 该反应的活化能更低, 反应速率更快。经过相同的反应时间后, 使用催化剂 2 的反应物转化率更高。

(4) ①该反应的正反应是放热反应, 随着反应的进行, 反应放出的热量使体系的温度升高, 导致反应速率加快, 反应达到平衡所需时间缩短。温度升高, 化学平衡逆向移动, 导致反应物 N_2O 的平衡转化率降低, 则 B 容器中反应先达到平衡, 但平衡时 N_2O 的转化率比容器 A 低, 因此 a 曲线代表了 B 容器中 N_2O 的转化率随时间变化的关系。②A. 该反应前后气体的体积不变, 气体的质量不发生改变, 则气体的密度始终不变, 不能用来判断反应是否达到平衡状态; B. 反应前后气体的物质的量及质量都不变, 则混合气体的平均相对分子质量始终不变化, 不能据此判断反应是否达到平衡状态。③缩短达到平衡的时间, 但不改变转化率, 这说明此时采取的操作不会使平衡发生移动。由于反应前后气体的体积保持不变, 则采取的措施可以是缩小容器的容积(或增大压强)。④根据图像可知 N_2O 的转化率为 25%, 则平衡时 $n(\text{N}_2) = n(\text{CO}_2) = 0.1 \text{ mol} \times 25\% = 0.025 \text{ mol}$, $n(\text{N}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol} - 0.1 \text{ mol} \times 25\% = 0.075 \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = 0.4 \text{ mol} - 0.1 \text{ mol} \times 25\% = 0.375 \text{ mol}$ 。该反应的平衡常数

$$K = \frac{\frac{0.025 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{0.025 \text{ mol}}{1 \text{ L}}}{\frac{0.075 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{0.375 \text{ mol}}{1 \text{ L}}} = \frac{1}{45}$$

提升题

8. C A. 加水稀释 10^n 倍, 促进醋酸的电离, 溶液的 pH 变化小于 n 个单位, 所以 $1 \text{ L pH}=2$ 的 CH_3COOH 溶液加水稀释至 $V \text{ L}$, pH 变化小于 $\lg V$; B. 升温促进水电离, K_w 增大, 水电离的氢离子浓度增大, 所以氢离子浓度大的温度高, 即温度 $T_2 < T_1$; C. 增大氢气的浓度会提高氮气的转化率, 所以随 H_2 起始体积分数增大, N_2 的转化率增大, 即 a 点 N_2 的转化率小于 b 点; D. $2\text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$, 该反应的平衡常数 $K = c(\text{O}_2)$ 只与温度有关, 温度不变, 平衡常数不变, 所以同一温度下, $c(\text{O}_2)$ 不变, 图像不符。

9. (1) > (2) 3

(3) 降低温度(或增加水蒸气的浓度或分离出氢气)

解析:(1) 由图 1 知, 温度升高, CO_2 平衡转化率增大, 说明平衡正向移动, 故正向为吸热反应, 即 $\Delta H > 0$ 。

(2) 由所给数据列三段式如下:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
起始	3 mol		2 mol		0		0
转化	3 mol $\times$ 50%		1.5 mol		1.5 mol		1.5 mol
平衡	1.5 mol		0.5 mol		1.5 mol		1.5 mol

$$\text{故平衡常数 } K = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)} = \frac{\frac{1.5 \text{ mol}}{8 \text{ L}} \times \frac{1.5 \text{ mol}}{8 \text{ L}}}{\frac{1.5 \text{ mol}}{8 \text{ L}} \times \frac{0.5 \text{ mol}}{8 \text{ L}}} = 3$$

(3) 由图示知, 条件改变后, $c(\text{CO}_2)$ 瞬间不变, 之后增大, $c(\text{CO})$ 瞬间不变, 之后减小, 说明平衡逆向移动, 故可能是降低温度(或增加水蒸气的浓度或分离出氢气)。

10. (1) < (2) 1 (3) 温度越高, 进气比越低

解析:(1) 图中 D、E 两点进料比相同, 温度不同, 该反应的正反应是放热反应, 升高温度平衡逆向移动, 则 CO 转化率减小, 由图 3 可知, CO 转化率: D 点 > E 点, 所以温度: $T_D < T_E$ 。

(2) G 点时, $n(\text{CO}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.5$, CO 的平衡转化率为 40%, CO 和 H_2O 的起始浓度总和为 5 mol/L , 则起始时 $n(\text{CO}) = 3 \text{ mol/L}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol/L}$,

反应三段式为: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

起始浓度(mol/L)	3	2	0	0
变化浓度(mol/L)	1.2	1.2	1.2	1.2
平衡浓度(mol/L)	1.8	0.8	1.2	1.2

$$\text{平衡常数 } K_1 = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1.2 \times 1.2}{1.8 \times 0.8} = 1$$

(3) 进气比越大 CO 转化率越低, 正反应为放热反应, 则降低温度平衡正向移动导致 CO 转化率增大, 所以当不同的进气比达到相同的 CO 平衡转化率时, 对应的反应温度和进气比的关系是进气比越大, 反应温度越低。

11. (1) < (2) a (3) > $\frac{25x^2}{(1-x)^2}$ (4) <

解析:(1) 该反应 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ 为气体分子总数减小的反应, 混乱度减小, 故 $\Delta S < 0$; (2) 一氧化碳的转化率先升高后降低, 说明温度较低时, 反应速率慢, 反应相同时间未达到平衡, 而温度较高时, 反应速率较快, 反应相同时间反应已达平衡, 继续升温时, 一氧化碳的转化率降低, 是因为温度升高平衡向逆反应方向移动, 导致温度升高到一定程度后, 一定时间内一氧化碳的转化率降低, 说明该反应为放热反应; 故在 a、b、c、d 四点中, 未达到平衡状态的是 a; (3) 平衡常数是温度的函数, 根据 (2) 分析可知, 该反应为放热反应, 升高温度平衡逆移, K 减小, 故 $K(a) > K(b)$; c 点时容器中 O_2 浓度为 0.04 mol/L , c 点为平衡点, 由图可知 c 点 CO 的转化率为 x, 设 CO 起始浓度为 a mol/L; 列三段式如下:

	$2\text{CO}(\text{g})$	$+$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{CO}_2(\text{g})$
起始量 mol/L	a		0		0
变化量 mol/L	ax		0.5ax		ax
平衡量 mol/L	a(1-x)		0.04		ax

$$K = \frac{c^2(\text{CO}_2)}{c(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{CO})} = \frac{(ax)^2}{0.04 \times (a-ax)^2} = \frac{25x^2}{(1-x)^2}; (4) \text{ 由图可知, 未达到平衡状态时, 相同温度下, } \beta \text{ 型沥青混凝土中 CO 降解速率比 } \alpha \text{ 型要大, 同温下不同型沥青混凝土中 CO 转化速率 } v(\alpha) < v(\beta)。$$

12. (1) ① $0.002 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ② D

(2) ① $P_3 > P_2 > P_1$ ② 及时分离出产物 H_2 或 S_2 ③ 1

解析:(1) ①达到平衡后水蒸气的物质的量为 0.01 mol , 则消耗 H_2S 的物质的量为 0.01 mol , 根据化学反应速率的数学表达式, 推

出 $v(\text{H}_2\text{S}) = \frac{0.01 \text{ mol}}{2.5 \text{ L}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$; ②A. 组分都是气体, 因此气体总质量保持不变, 该反应条件是恒容状态, 容器的体积保持不变, 因此密度始终保持不变, 即密度不变, 不能作为该反应达到平衡的标志; B. 消耗 H_2S 和生成 COS 都是向正反应方向进行, 因此 $v_{\text{消耗}}(\text{H}_2\text{S}) = v_{\text{生成}}(\text{COS})$, 不能说明该反应达到平衡; C. 反应前后气体系数之和相等, 即反应前后气体压强始终保持不变, 压强不变, 不能说明反应达到平衡; D. 开始时投入 H_2S 和 CO_2 物质的量不同, 随着反应进行, 剩余 H_2S 和 CO_2 物质的量之比不断变化, 当 H_2S 和 CO_2 物质的量之比不再变化, 即 H_2S 和 CO_2 质量之比不再变化时, 反应达到平衡; (2) ①作等温线, 根据反应方程式, 增大压强, 平衡向逆反应方向进行, H_2S 的平衡转化率降低, 即 $P_3 > P_2 > P_1$; 随着温度升高 H_2S 平衡转化率增大, 根据勒夏特列原理, 正反应方向为吸热反应, 即 $\Delta H > 0$; ②根据勒夏特列原理, 可以采取及时分离出产物 H_2 或 S_8 ; ③设 H_2S 起始物质的量为 $a \text{ mol}$, 建立三段式:

	$2\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2(\text{g})$	$+$	$\text{S}_2(\text{g})$
起始/mol	a		0		0
变化/mol	$0.5a$		$0.5a$		$0.25a$
平衡/mol	$0.5a$		$0.5a$		$0.25a$

H_2 的分压为 $P_3 \times \frac{0.5a}{1.25a} \text{ MPa}$, S_2 的分压为 $P_3 \times \frac{0.25a}{1.25a} \text{ MPa}$, H_2S

的分压为 $P_3 \times \frac{0.5a}{1.25a} \text{ MPa}$, 利用平衡常数的数学表达式, $K_p =$

$$\frac{P_3 \times \frac{0.25}{1.25} \times \left(P_3 \times \frac{0.5}{1.25}\right)^2}{\left(P_3 \times \frac{0.5}{1.25}\right)^2}, P_3 = 5 \text{ MPa}, \text{代入上式, 得出 } K_p =$$

1 MPa。

13. (1) H_2O

(2) ①反应 B 正反应是吸热反应, 温度升高平衡正向移动, CO 产率升高 ②250 °C BD

解析: (1) 根据图知, 升高温度, 氢气物质的量增大, 说明平衡逆向移动, 则正反应是放热反应, a 曲线随着温度升高, 物质的量增大, 为二氧化碳, b、c 随着温度升高其物质的量降低, 为生成物水、乙烯, 但水的变化量大于乙烯, 所以 b 曲线代表 H_2O 。

(2) ①由图 2 可知温度升高 CO 的产率上升, 其主要原因可能是反应 B 正反应是吸热反应, 温度升高平衡正向移动, CO 产率升高。

②据图示进行分析 250 °C 甲醇产率最高, 故获取 CH_3OH 最适宜的温度是 250 °C。A. 使用催化剂, 平衡不移动, 不能提高转化率; B. 增大体系压强, 平衡向正方向移动, 提高甲醇转化率; C. 增大 CO_2 和 H_2 的初始投料比, 可增大氢气的转化率, 二氧化碳的转化率减小; D. 投料比不变, 增加反应物的浓度, 平衡正向移动, 可增大转化率。

14. (1) ① > ②低温 ③AD

(2) ① $\text{NH}_4\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HClO} + \text{NH}_3$

② C = 4

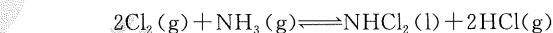
解析: (1) ①温度越高, 反应速率越快, 平衡向吸热反应方向移动,

其他条件相同时, T °C 时的反应速率比 400 °C 时的反应速率快, 则 T °C > 400 °C; 根据数据, 在 400 °C 时, 甲容器, 平衡后 0.8 mol, 乙容器中 1.00 mol, 达到平衡时间短说明反应速率大, 乙中剩余氯气应少, 但氯气增多说明温度升高平衡逆向进行, $\Delta H < 0$; ② $3\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NCl}_3(\text{l}) + 3\text{HCl}(\text{g})$, 反应的 $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$, 满足 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 需要低温下, 反应能自发进行; ③ A. $\text{NCl}_3(\text{l})$ 为液体, 反应前后气体质量变化, 气体体积不变, 若容器内气体密度不变, 则表明反应达到平衡状态; B. 起始量 2 mol Cl_2 和 2 mol NH_3 , 根据方程式可知反应过程中 Cl_2 和 NH_3 按照 3 : 1 的比例进行反应, 所以容器内的 Cl_2 和 NH_3 物质的量之比不可能为 3 : 1; C. 反应达到平衡后, 其他条件不变, 加入一定量的 $\text{NCl}_3(\text{l})$ 为液体不影响此平衡的移动; D. 反应达到平衡后, 其他条件不变, 在原容器中按 $\frac{n(\text{Cl}_2)}{n(\text{NH}_3)} = 1$ 继续充入一定量反应物, 压强增大, 平衡正向移动, Cl_2 的转化率增大。

(2) ①根据元素守恒可推测出具有强烈杀菌作用的物质为 HClO , 所以二氯胺与水反应方程式为: $\text{NHCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HClO} + \text{NH}_3$;

②容器为密闭容器, 据图可知 C 点处 HCl 的浓度最大, 体系中 HCl 的浓度越大则 Cl_2 转化率越大, 所以 C 点 Cl_2 转化率最高; 起始量 2 mol Cl_2 和 1 mol NH_3 , 根据方程式可知 Cl_2 和 NH_3 按照 2 : 1 的比例进行反应, 所以转化率始终相同; B 点处 HCl 和 Cl_2 的浓度相同, 设平衡时 $c(\text{HCl}) = a \text{ mol/L}$, 初始 $c(\text{Cl}_2) = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} =$

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NH}_3) = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则:



起始	1	0.5	0
转化	a	$0.5a$	a
平衡	$1-a$	$0.5-0.5a$	a

则有 $1-a=a$, 解得 $a=0.5 \text{ mol/L}$, 所以平衡时 $c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol/L}$, $c(\text{Cl}_2) = 0.5 \text{ mol/L}$, $c(\text{NH}_3) = 0.25 \text{ mol/L}$, 平衡常数

$$K = \frac{c^2(\text{HCl})}{c^2(\text{Cl}_2) \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{0.5^2}{0.5^2 \times 0.25} = 4.$$

15. (1) Zn-Cu 粉在溶液中形成原电池, 加快反应速率

(2) ①作还原剂, 将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 转化为 Cr^{3+}

② $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$

③ 6

(3) ① $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{HCrO}_4^-)}$

②随着 pH 升高, 离子交换平衡向左移动; 且 $\text{pH} > 4$ 时, HCrO_4^- 转化为 CrO_4^{2-} , 反应中交换 CrO_4^{2-} 所生成 OH^- 的数量是交换 HCrO_4^- 所需生成 OH^- 的 2 倍

解析: (2) ③ $K_{sp}[\text{Cr}(\text{OH})_3] = c(\text{Cr}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$, 当 $c(\text{Cr}^{3+}) = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 时, 沉淀完全, 因此将该浓度代入 $K_{sp}[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ 中, 计算出 $c(\text{OH}^-) = 10^{-8} \text{ mol/L}$, 进而求出 $c(\text{H}^+) \leq 10^{-6} \text{ mol/L}$, 即 pH 最小值为 6。

16. (1) -361.22 ① 反应②的活化能低于反应①, 因此反应①是总反应的决速步

(2) AC

(3) ① II ② >

解析: (1) 活化能越大反应速率越慢, 而慢反应决定总反应速率的快慢。反应①的活化能为 149.6 kJ/mol , 反应②的活化能为 108.22 kJ/mol 。因此总反应的决速步是反应①。

(2) 由速率方程可知, 此反应的速率与温度和 $c(\text{N}_2\text{O})$ 有关。A. 升高温度, k 增大, 速率加快; B. 恒容时, 再充入 CO , $c(\text{N}_2\text{O})$ 不变, 速率不变; C. 恒压时, 再充入 N_2O , $c(\text{N}_2\text{O})$ 增大, 速率增大; D. 恒压时, 再充入 N_2 , $c(\text{N}_2\text{O})$ 减小, 速率减慢。

(3) ① 由化学平衡移动原理可知, $\frac{n(\text{N}_2\text{O})}{n(\text{CO})}$ 的值越大, N_2O 的转化率越小, 所以曲线 II 表示 N_2O 的转化率随 $\frac{n(\text{N}_2\text{O})}{n(\text{CO})}$ 的变化。② 该反应为放热反应, 反应的 $\Delta H < 0$, 升高温度, 平衡向逆反应方向移动, N_2O 的转化率减小, 由图中曲线可知, $\frac{1}{T}$ 越大, N_2O 的转化率越大, 所以温度 $T_1 > T_2$ 。

17. (1) +434

(2) b

(3) 溶液中氨水的浓度达到饱和

(4) ① $\text{O}-\text{H}$ $\text{Al}-\text{H}$

② $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离产生的 OH^- 更易与 Al^{3+} 结合, 从而对反应 II 有催化效果

(5) 能够降低能耗 减少原料成本 (或产物无需分离、获得 CO 副产物等其他合理答案)

解析: (1) 根据盖斯定律, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +708.1 \text{ kJ/mol} - 274.1 \text{ kJ/mol} = +434 \text{ kJ/mol}$ 。

(2) 反应 I 是焓增、熵增的反应, 若要提高该反应的平衡转化率, 应采取低压、高温的方法实现。

(3) 反应 II 生成氨气, 氨气溶于水生成氨水, pH 增大, 当氨气在水中的溶解度达到饱和时, 氨气逸出, 因此溶液的 pH 几乎不变。

(4) ① 路径 1 和路径 2 都断裂 $\text{N}-\text{H}$ 键, 但路径 1 形成的是 $\text{O}-\text{H}$ 键, 而路径 2 形成的是 $\text{Al}-\text{H}$ 键, 由于 $\text{O}-\text{H}$ 键的键能大于 $\text{Al}-\text{H}$ 的键能, 所以 $\text{O}-\text{H}$ 键更容易形成, 所以能垒较低。② 开始时 AlN 和水结合, 当 AlN 结合一定量水并使水解离后, 产生大量 NH_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离产生 OH^- 更易与 Al^{3+} 结合, 能显著降低反应的活化能, 所以反应在 15 min 时反应速率然加快。

专题十 弱电解质的电离平衡

基础题

1. D A. 醋酸溶液稀释时, 溶液中氢离子浓度减小, 温度不变, 水的离子积常数不变, 则溶液中氢氧根离子浓度增大; B. 缺溶液的体积, 无法判断 $\text{pH}=4$ 的醋酸溶液和 $\text{pH}=10$ 的氨水反应后混合溶液的 pH; C. 由醋酸和一水合氨的电离常数可知, 醋酸和一水合氨的电离程度相同, 则等浓度的醋酸钠溶液和氯化铵溶液中, 钠离子浓度与氯离子浓度相等、水解生成的氢氧根离子浓度和氢离子浓度相等, 则由电荷守恒可知, 两溶液中阴离子浓度之和相等; D. 醋

酸溶液与碳酸氢钠反应生成醋酸钠、二氧化碳和水, 1 mol 醋酸消耗 1 mol 碳酸氢钠, 氨水和碳酸氢钠反应生成碳酸钠和碳酸铵, 1 mol 一水合氨消耗 1 mol 碳酸氢钠, 等浓度等体积的醋酸溶液和氨水中溶质的物质的量相同, 则消耗碳酸氢钠的量相同。

2. D A. 醋酸在水溶液中存在电离平衡: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, K_a 不变, 溶液中加入少量水,

$c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 增大; B. 向盐酸中加入氨水至中性, 电荷守恒为: $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 溶液呈

中性, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$, $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{Cl}^-)} = 1$; C. 盐酸是强酸, 完全电离, pH 为 2 的盐酸, $c(\text{H}^+) = 0.01 \text{ mol/L}$, 一水合

氨为弱碱, pH 为 12 的氨水, 根据 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} =$

10^{-2} mol/L , 已电离产生的氢氧根离子 $c(\text{OH}^-) = 0.01 \text{ mol/L}$, 还有大量的一水合氨未电离, pH 为 2 的盐酸与等体积 pH=12 的氨水混合后所得溶液呈碱性; D. Na_2SO_3 溶液中存在物料守恒, $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)]$ 。

3. C A. 若 a 点 $\text{pH}=4$, $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol/L}$, 溶液呈酸性, 根据离子方程式知 $c(\text{HClO}) = c(\text{Cl}^-) - c(\text{ClO}^-)$, $c(\text{Cl}^-) = m c(\text{HClO})$, 则 $c(\text{HClO}) = \frac{c(\text{ClO}^-)}{m-1}$, $K_a(\text{HClO}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{ClO}^-)}{c(\text{HClO})} =$

$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{ClO}^-)}{c(\text{ClO}^-)} = 10^{-4} \cdot (m-1)$; B. 若 $x=100$, Cl_2 恰好与

NaOH 溶液生成 NaCl 、 NaClO 和水, NaClO 水解生成次氯酸, 次氯酸具有漂白性, 不能用 pH 试纸测 pH, 应选 pH 计; C. 若 $y=200$, c 点对应溶液中存在 0.1 mol NaCl 、0.1 mol NaClO 、0.2 mol NaOH , 根据电荷守恒得: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$

①, 根据氯元素守恒得: $c(\text{Cl}^-) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{HClO})$ ②, 物料守恒得: $2c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{ClO}^-) + 2c(\text{HClO}) = c(\text{Na}^+)$ ③, 联立得: $c(\text{OH}^-) = 2c(\text{Cl}^-) + c(\text{HClO}) + c(\text{H}^+)$; D. b→c 段, 随 NaOH 溶

液的滴入, NaOH 抑制 NaClO 水解: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$, $c(\text{HClO})$ 减小, $c(\text{ClO}^-)$ 增大, 所以 $\frac{c(\text{HClO})}{c(\text{ClO}^-)}$ 减小。

4. D A. 由表中 25°C 几种酸的 K_a 及不同温度下 CH_3COOH 的 K_a 值可知, 表中的酸都不能完全电离, 都是弱酸; B. 由表中 25°C 几种酸的 K_a 值可知, 相同温度下不同弱酸的 K_a 不同; C. 由表中不同温度下 CH_3COOH 的 K_a 值可知, 电离常数 K_a 与温度有关, 温度升高, K_a 增大, 但 K_a 随温度的变化不大; D. 相同温度下 K_a 越大, 弱酸的酸性越强, $K_a(\text{HClO}) > K_a(\text{HCN})$, 酸性: $\text{HClO} > \text{HCN}$, 则常温下反应: $\text{NaClO} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{NaCN} + \text{HClO}$ 不能发生。

5. C B. 由于 $K(\text{HA}) > K(\text{HB})$, 则 $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} >$

$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$, 又因为 $c(\text{H}^+)$ 相同, 所以 $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} > \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$, 整理后

即为所求; C. 同物质的量浓度的两种酸稀释 10 倍后, 由于 $K(\text{HA}) > K(\text{HB})$, 因此 $\alpha(\text{HA}) > \alpha(\text{HB})$; D. 该条件下的两种酸混合后

$\frac{c(A^-)}{c(HA)}, \frac{c(B^-)}{c(HB)}$ 不变, 进而 $K(HA), K(HB)$ 不变, 所以混合后 pH 不变。

6. B A. 若不是室温, pH=7 时溶液酸碱性无法判断, 离子浓度关系无法判断; B. 浓度均为 0.1 mol/L 的 CH_3COOH, CH_3COONa 混合溶液中存在电荷守恒 $c(H^+) + c(Na^+) = c(CH_3COO^-) + c(OH^-)$, 存在物料守恒 $2c(Na^+) = c(CH_3COO^-) + c(CH_3COOH)$, 二者联立可得 $c(CH_3COO^-) - c(CH_3COOH) = 2c(H^+) - 2c(OH^-) = 2 \times (10^{-4} - 10^{-10}) \text{ mol/L}$; C. 加水稀释 0.1 mol/L 醋酸溶液, 溶液的酸性减弱, $c(H^+)$ 减小, $c(OH^-)$ 增大, 所以 $\frac{c(H^+)}{c(OH^-)}$ 减小; D. $NaHA$ 溶液的 $pH < 7$, 无法确定 H_2A 是强酸还是弱酸, 若 H_2A 为二元强酸, 则 $c(H_2A), c(HA^-)$ 不存在。

7. B A. 根据题目信息, 鸟嘌呤(G)是一种有机弱碱, 则其与盐酸反应生成的盐酸盐(GHCl)是强酸弱碱盐, 水解使溶液显酸性。但水解是微弱的, 因此 0.001 mol/L GHCl 的水溶液 pH 大于 3; B. 0.001 mol/L GHCl 水溶液加水稀释, GHCl 的水解程度增大, 但由于加水稀释, $c(H^+)$ 变小, pH 升高; C. GHCl 为强酸弱碱盐, 属于强电解质, 在水中可以完全电离, 电离方程式为 $GHCl = GH^+ + Cl^-$; D. 根据电荷守恒可知, $c(H^+) + c(GH^+) = c(OH^-) + c(Cl^-)$ 。

8. D A. 反应后 pH=7 说明 HA 为强酸; B. 反应后 pH=9 说明 HA 为弱酸, 产物 KA 中的 A^- 水解, 所以 $c(K^+) > c(A^-)$; C. 由于 HA 反应后有剩余, 其浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 pH 为 6, 说明 HA 为弱酸; D. 反应后溶液中有等量的 HA 和 KA, 而 pH 为 8, 说明 A^- 的水解程度大于 HA 的电离程度, 所以 $c(A^-) < c(HA)$ 。

提升题

9. A A. $HCOONa$ 和 NaF 的浓度相同, $HCOONa$ 溶液的 pH 较大, 说明 $HCOO^-$ 的水解程度较大, 根据越弱越水解, 因此甲酸的电离平衡常数较小, 即 $K_a(HCOOH) < K_a(HF)$; B. 相同浓度的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 两溶液等体积混合后 pH 约为 4.7, 此时溶液呈酸性, 氢离子浓度大于氢氧根浓度, 说明溶液中醋酸电离程度大于水解程度, 则醋酸根浓度大于钠离子浓度, 则溶液中 $c(CH_3COO^-) > c(Na^+) > c(H^+) > c(OH^-)$; C. CuS 的溶解度较小, 将 CuS 投入稀硫酸溶液中, CuS 溶解平衡电离出的 S^{2-} 不足以与 H^+ 发生反应, 而将 FeS 投入稀硫酸后可以得到 H_2S 气体, 说明 $K_{sp}(FeS) > K_{sp}(CuS)$; D. 根据溶液中的物料守恒定律, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2S$ 溶液中所有含 S 元素的粒子的总物质的量的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $c(S^{2-}) + c(HS^-) + c(H_2S) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

10. B A. 乙二胺($H_2NCH_2CH_2NH_2$)是二元弱碱, 其第一步电离程度大于第二步电离程度, $K_{b_1}(H_2NCH_2CH_2NH_2) > K_{b_2}(H_2NCH_2CH_2NH_2)$, 当 $\lg \frac{c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)}{c(H_2NCH_2CH_2NH_2)} = 0$ 时, 即 $c(H_2NCH_2CH_2NH_2) = c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)$, $K_{b_1}(H_2NCH_2CH_2NH_2) = \frac{c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+) \times c(OH^-)}{c(H_2NCH_2CH_2NH_2)} = c(OH^-) = \frac{K_w}{c(H^+)}$, 当 $\lg \frac{c(H_3NCH_2CH_2NH_3^{2+})}{c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)} = 0$ 时, 即

$$c(H_3NCH_2CH_2NH_3^{2+}) = c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+),$$

$$K_{b_2}(H_2NCH_2CH_2NH_2) = \frac{c(H_3NCH_2CH_2NH_3^{2+}) \times c(OH^-)}{c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)} =$$

$$c(OH^-) = \frac{K_w}{c(H^+)}, K_{b_1}(H_2NCH_2CH_2NH_2) >$$

$K_{b_2}(H_2NCH_2CH_2NH_2)$, 所以用来计算 K_{b_1} 对应的氢离子的浓度 $<$ 用来计算 K_{b_2} 对应的氢离子的浓度, 所以用来计算 K_{b_1} 对应的氢离子的浓度为 $10^{-9.93}$, 所以用来计算 K_{b_2} 对应的氢离子的浓度为

$10^{-6.85}$, 故 T 表示 pH 随 $\frac{c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)}{c(H_2NCH_2CH_2NH_2)}$ 的变化, G 表示 pH 随

$\frac{c(H_3NCH_2CH_2NH_3^{2+})}{c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)}$ 的变化, 溶液中 $\lg \frac{c(H_3NCH_2CH_2NH_3^{2+})}{c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)} = 0$

时, 溶液 pH=6.85, 所以 $c(OH^-) = 10^{-7.15}$, 则 $pK_{b_2} = -\lg K_{b_2} =$

$$-\lg \frac{c(H_3NCH_2CH_2NH_3^{2+}) \times c(OH^-)}{c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)} = 7.15; \text{B. } a \text{ 点溶液呈碱}$$

性, 以乙二胺电离为主, 抑制水的电离, b 点溶液呈酸性, 水解程度大于其电离程度, 水解促进水的电离, 所以溶液中水的电离程度: a 点小于 b 点; C. $H_3NCH_2CH_2NH_3Cl_2$ 为强酸弱碱盐, 溶液中存在 $H_3NCH_2CH_2NH_3^{2+}$ 的水解, 故溶液显酸性, 则溶液中 $c(H^+) >$

$c(OH^-)$; D. 曲线 G 表示 pH 随 $\frac{c(H_3NCH_2CH_2NH_3^{2+})}{c(H_2NCH_2CH_2NH_3^+)}$ 的变化。

11. C A. $V(NaOH) = 10 \text{ mL}$ 时, b 点溶液由水电离出的 $c(H^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$, 因此 25°C NaA 溶液并未发生水解, 则 HA 是强酸; B. a 点溶液中 $c(H^+)_{\text{水}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$, 表明溶液中水的电离没有受到影响, 此时溶液显中性; C. A^- 不水解, 因此 $c(A^-) = 0.05 \text{ mol/L}$; d 点溶液中的溶质为 NaB , 根据物料守恒可写出 $c(HB) + c(B^-) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。因此, $c(A^-) > c(B^-)$ 。

12. C 0.1 mol/L 的 HA 和 NaA 混合溶液 pH 为 4.76, 表明 HA 是一种弱酸, 且 HA 的电离程度大于 A^- 的水解程度。A. 曲线 I 的 pH 不断增大, 说明该条曲线表示的是向混合溶液中滴加 NaOH, 同理可知曲线 II 表示向混合液中加入 HCl; B. 曲线 II 上 a 点处的溶质为 HA、NaA。随着 HCl 的加入, NaA 逐渐减少, HA 增多, 水的电离程度不断减小, 可推出水的电离程度: $a > b$ 。c 点的溶质为 NaA, A^- 的水解促进水的电离, 与 b 点处的溶液相比, 水的电离程度: $c > b$; C. 由图可知 0.1 mol/L 的混合溶液 pH=4.76, $c(H^+) = 10^{-4.76}$, 那么 $K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \approx 10^{-4.76}$ 。那么 d 点

时 pH=10, 将 $c(H^+) = 10^{-10}$ 带入 K_a 中, 可求出 $\frac{c(A^-)}{c(HA)} = 10^{5.24}$,

从而得出 $\lg \frac{c(A^-)}{c(HA)} \approx 5.24$; D. c 点在曲线 I 上, 此时溶液中的溶

质为 NaA, 可列出物料守恒: $c(Na^+) = c(HA) + c(A^-)$ 。

13. C A 点处为 0.1 mol/L 的氨水, 此时 $c(NH_4^+) = c(OH^-)$; B 点处有 $c(NH_3 \cdot H_2O) = c(NH_4^+)$, 因此 $K_b(NH_3 \cdot H_2O) = \frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3 \cdot H_2O)} = \frac{10^{-14}}{10^{-9.25}} = 10^{-4.75}$; C 点对应 P_2 , 此时溶液的 pH=7, 溶液中的溶质为 $NH_4Cl, NH_3 \cdot H_2O$; D 点对应 P_3 , 此时溶液中的溶质为 NH_4Cl 。A. 根据上述分析可知, 从 A→D 的过程中溶液 $c(NH_3 \cdot H_2O)$ 逐渐减小, $c(NH_4^+)$ 逐渐增大, 则各点对应的溶

液中水的电离程度由大到小的顺序为 $D > C > B > A$; B. 根据分析可知, P_1 点时存在 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{NH}_4^+)$, 则 $c(\text{NH}_4^+) = 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{1}{2} = 0.05 \text{ mol/L}$. P_3 点时 NH_4^+ 发生水解反应, 溶液中 $c(\text{NH}_4^+) < 0.1 \text{ mol/L}$. 则 P_3 点与 P_1 点 $c(\text{NH}_4^+)$ 的比值小于 2; C. C 点表示稀盐酸与氨水反应后, 溶液显中性的点, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/L}$, 那么 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{K_b}{c(\text{OH}^-)} = 10^{2.25}$; D. 温度不变, 仅将氨水的物质的量浓度从 0.10 mol/L 调整为 1.0 mol/L , 当 $x=0.5$ 时反应后溶液中的溶质依然是 $\text{pH}=9.25$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4Cl 的混合溶液, P_1 点不发生改变。

14. B A. 根据物料守恒 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$, 可知 a 到 c 的过程中 $[n(\text{HA}) + n(\text{A}^-)]$ 为定值; B. a 到 c 的过程中, $c(\text{HA})$ 逐渐减小, 溶液的酸性减弱, 水的电离程度增大; C. b 点溶液显酸性, 则 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$. 根据电荷守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$ 可推出 $c(\text{Na}^+) < c(\text{A}^-)$. 由于 $\lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 0$, 可知 $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$, 进而推出 $c(\text{HA}) > c(\text{Na}^+)$; D. 若 HA 与 NaOH 溶液恰好完全反应, 此时溶液中的溶质为 NaA . 因 HA 为弱酸, 所以 A^- 发生水解反应, 溶液显碱性. 因此, 当 c 点的溶液 $\text{pH}=7$ 时, $V(\text{NaOH}) < 20 \text{ mL}$.

15. C A. 起始时 NaOH 溶液 $\text{pH} = a$, 则 $c(\text{H}^+) = 10^{-a} \text{ mol/L}$. 常温下 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$ 可求出 NaOH 溶液的起始浓度为 10^{a-14} mol/L ; B. 酸或碱均抑制水的电离. 在酸碱中和滴定至终点的过程中, $c(\text{NaOH})$ 不断减小, 水的电离程度不断增大; C. 根据电荷守恒, $t_1 \text{ s} \rightarrow t_3 \text{ s}$ 对应的溶液中均存在: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$; D. 曲线 a 到 b 为中和曲线, b 点时刚好反应完全, 此时反应温度最高. 由此可知, HCl 与 NaOH 的反应是放热的。

16. B A. M 点溶质为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离出 OH^- 导致溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 但是其电离程度较小, 则 $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$; B. N 点酸的物质的量是碱的一半, 则混合溶液中溶质为等物质的量浓度的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl , 混合溶液的 $\text{pH} > 7$, 溶液呈碱性, 说明 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离程度大于 NH_4^+ 水解程度, 但是弱电解质的电离和盐类水解程度都较小, 结合物料守恒得 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-)$; C. P 点溶液中溶质为等物质的量浓度的醋酸、 NH_4Cl 、醋酸铵, 混合溶液 $\text{pH} < 7$, 溶液呈酸性, 溶液中存在电荷守恒 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 存在物料守恒 $2c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 所以得 $c(\text{NH}_4^+) + 2c(\text{H}^+) = 2c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2c(\text{OH}^-)$, 因为 $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$, 则 $c(\text{NH}_4^+) < 2c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$; D. Q 点二者恰好完全反应生成等物质的量浓度的醋酸、 NH_4Cl , 存在物料守恒 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 则 $2c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。

17. 2.3×10^{-8}

18. (1) AC (2) 10^5

解析: (1) 已知酸性 $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} > \text{HSO}_3^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 则根据强酸制备弱酸可知, 水杨酸 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) 与亚硫酸钠溶液反应生成 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})(\text{OH})$ 与 NaHSO_3 。

(2) 当 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{HSO}_3^-)$ 时, $K_{a_1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2}$, 当 $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{HSO}_3^-)$ 时, $K_{a_2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7}$, $\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{10^{-2}}{10^{-7}} = 10^5$ 。

19. (1) $1 \times 10^{-1.8}$

(2) $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

解析: (1) 亚硫酸为二元弱酸, 一级电离常数大于二级电离常数, 由图可知, 当 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{HSO}_3^-)$ 时, $\lg \frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = 0$, 溶液 pH 为 1.8, 当 $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{HSO}_3^-)$ 时, $\lg \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = 0$, 溶液 pH 为 6.9, 则曲线 M 表示溶液的 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$ 的关系, $K_{a_1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-1.8}$. (2) 当滴加 NaOH 溶液使混合溶液呈中性时, 反应得到亚硫酸钠和亚硫酸氢钠的混合溶液, 则溶液中各离子浓度大小关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ 。

专题十一 水的电离和溶液酸碱性

焦点 1 水的电离平衡及影响因素

基础题

1. B A. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱电解质, 部分电离, 所以 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; B. 加少量水, 促进 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离, $n(\text{NH}_4^+)$ 增大, $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 减小, 则溶液中 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 增大; C. 溶液中 H^+ 全部来自水的电离, 所以水电离出的氢离子浓度为: $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则水电离产生的 $c(\text{OH}^-) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; D. $\text{pH}=3$ 的盐酸浓度小于 $\text{pH}=11$ 的氨水浓度, 二者等体积混合后生成 NH_4Cl , 但 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 大量剩余, 溶液呈碱性, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒得 $c(\text{Cl}^-) < c(\text{NH}_4^+)$, 所以 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

2. C A. 首先分析出 ① 中溶质为 CH_3COOH , ② 中的溶质为 CH_3COONa . CH_3COONa 会发生水解, 对于水的电离起到促进作用. CH_3COOH 对于水的电离起到抑制作用, 综上可知, 水电离出的 $c(\text{H}^+)$: ① < ②; C. ③ 中的溶液可列出电荷守恒表达式: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$. 由溶液显中性, 可知 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$; D. 当 $a=10 \text{ mL}$ 时, 此时溶液中的溶质为同浓度的醋酸、醋酸钠、氯化钠. 醋酸根的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \ll K_a$, 此时溶液显酸性. 若要溶液显中性,

那么 a 应小于 10 mL。

3. D A. 根据 CH_3COOH 电离平衡常数的表达式可得:

$\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 。加水稀释时, CH_3COOH 的电离平衡正向移动, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小。因此溶液中 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 的数值变大; B. 相同物质的量浓度的 HCOONa 与 NaF 溶液, HCOONa 的 pH 更大, 这表明 HCOO^- 的水解程度大于 F^- , 据此可知 HF 的酸性强于 HCOOH , 则 NaF 与 HCOOH 不发生反应; C. CH_3COONa 在水中发生水解反应, 促进水的电离, 则 $c(\text{H}^+)_\text{水} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$; pH = 5 的 CH_3COOH 溶液中 $c(\text{H}^+)_\text{水} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ mol/L}$, 两溶液中水的电离程度不相同; D.

等浓度等体积的 NaOH 与弱酸 H_2A 混合, 溶液中的溶质为 NaHA 。NaHA 溶液显酸性, 说明 HA^- 的电离程度大于其水解程度, 因此 $c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$ 。

4. C A. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 则 $K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) < K_b(\text{CO}_3^{2-})$ 。三种溶液的 pH 由大到小的顺序为: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CH}_3\text{COONa}$; B. 稀释相同倍数时, NaOH 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小的最多, 因此 NaOH 溶液的 pH 变化最大; C. 三种溶液加入等物质的量的稀盐酸后, 溶液的溶质分别转化为: NaHCO_3 、 NaCl 、 CH_3COOH , NaCl 反应后只有溶液 ① 的溶质显碱性, pH 最大; D. 因为 $K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) < K_b(\text{CO}_3^{2-})$, 所以 $c(\text{CH}_3\text{COONa}) > c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, 又因为 NaOH 在水中完全电离, 则 $c(\text{NaOH})$ 最小。

提升题

5. C A. 未通入 HCl 气体之前, MOH 的 $\lg \frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+)} = 12$, 可以知道 0.1 mol/L MOH 溶液中, $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$, 则 MOH 为强碱, 同理 0.1 mol/L ROH 溶液中, $c(\text{OH}^-) = 0.01 \text{ mol/L}$, 则 ROH 为弱碱。由分析可知, MOH 为强碱, ROH 为弱碱; B. 0.1 mol/L MOH 溶液中, $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$, OH^- 来自碱中, H^+ 来自水的电离, 则 $c(\text{H}^+) = 10^{-13} \text{ mol/L}$, 水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 相等, 二者乘积为 1×10^{-26} ; C. b 点加入了 0.005 mol HCl, 中和了一半的 ROH, 得到的溶液为 ROH 和 RCl 的等物质的量浓度的混合溶液, $\lg \frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+)} = 6$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-4}$, 溶液显碱性, 则离子浓度大小关系为: $c(\text{R}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$; D. c 点时 $\lg \frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+)} = 0$, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 溶液呈中性, pH = 7, 说明该碱过量, 故溶液中溶质为 ROH 和 RCl。

6. B A. NaHCO_3 溶液显碱性, 是因为 HCO_3^- 的水解程度大于电离程度; B. 实验 2 结束后, 溶液中的溶质为 Na_2CO_3 。列出该物质的质子守恒表达式, 即为所求; C. 该式表示的是 NaHCO_3 溶液中的元素质量守恒表达式, 随着反应的进行, 该守恒便不再成立; D. 上层清液中存在难溶物的溶解平衡, 即 $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$ 。

7. A 根据两种酸的电离平衡常数可知, HNO_2 的酸性强于 CH_3COOH 。A. pH 相同的酸溶液在加水稀释的过程中, pH 的变化越大, 酸的酸性越强, 故曲线 I 代表 CH_3COOH 溶液; B. 相同温

度下酸溶液的 pH 越小, 溶液中水的电离程度越小, 因此水的电离

程度 b 点 $<$ c 点; C. $\frac{c(\text{HNO}_2) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NO}_2^-)} = \frac{K_w}{K_a}$, 由于温度不变, K_a 、 K_w 不变, 因此 $\frac{c(\text{HNO}_2) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NO}_2^-)}$ 不发生变化; D. 由于等体积两种溶液的起始浓度不同: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{HNO}_2)$, 那么恰好完全中和时, CH_3COOH 溶液消耗 NaOH 的物质的量多, 两溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 不相同。

焦点 2 溶液的酸碱性及 pH

基础题

1. D A. 一水合氨在稀释过程中继续电离生成 OH^- , 所以稀释氨水溶液 10 倍后, 其 $c(\text{OH}^-)$ 大于原来的 $\frac{1}{10}$; B. 任何电解质溶液中都存在电荷守恒, 根据电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 所以 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$; C. 任何电解质溶液中都存在电荷守恒, 根据电荷守恒得 $c(\text{H}^+) = c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 所以 $c(\text{H}^+) > c(\text{HS}^-)$; D. Na_2CO_3 的水解程度大于 NaHCO_3 , 导致溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 则 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} < 1$ 。

2. A H_2A 与 NaOH 反应, 先后生成 HA^- 、 A^{2-} 。 $c(\text{H}_2\text{A})$ 逐渐减小, $c(\text{HA}^-)$ 先增大后减小, $c(\text{A}^{2-})$ 是不断增大的。据此可知曲线 a、b、c 依次代表 $c(\text{H}_2\text{A})$ 、 $c(\text{HA}^-)$ 、 $c(\text{A}^{2-})$ 的变化。A. $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$, L 点处 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$, 因此 $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{H}^+)$ 。 H_2A 的电离是吸热的, 因此升高温度时促进电离, $c(\text{H}^+)$ 增大, pH 减小, L 点向左移动; B. M 点时 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-})$, $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} \cdot \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = c^2(\text{H}^+)$ 。 $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$, 再由 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$, 即为所求; C. $c(\text{H}_2\text{A}) \cdot c(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{H}_2\text{A}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)} = \frac{K_w \cdot c(\text{HA}^-)}{K_{a1}}$ 。温度不变时, K_w 、 K_{a1} 均为定值, $c(\text{HA}^-)$ 先增大后减小, 因此 $c(\text{H}_2\text{A}) \cdot c(\text{OH}^-)$ 的变化趋势与 $c(\text{HA}^-)$ 相同; D. 根据电荷守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 将该式变形为 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) - c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ 。又因为 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) - c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{A})$ 。原溶液为 1 L 0.01 mol/L 的 H_2A 溶液, 因此 $n(\text{H}^+) + n(\text{Na}^+) - n(\text{A}^{2-}) = 0.01 \text{ mol}$ 。

3. C A. 向稀醋酸中加水稀释, 能促进醋酸电离, 使电离程度增大, 氢离子物质的量增大, 但是由于体积增大, 氢离子浓度反而减小, 所以溶液的 pH 增大; B. 水解吸热, 升高温度能促 CH_3COONa 水解, 使水解常数 K_h 变大, 根据反应 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, $K_h = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{1}{K_h}$, K_h 变大, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}$ 减小; C. 向 0.1 mol/L 的 NaHSO_3 溶液中加入氨水至中性, 有 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 反应后溶

液中存在的阳离子有 Na^+ 、 NH_4^+ 和 H^+ ，阴离子有 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 和 OH^- ，则有电荷守恒关系 $c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$ ，所以 $c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-)$ ；D. 若 H_2A 为弱酸，当 HA^- 的电离程度大于水解程度时，此时 NaHA 显酸性， $\text{pH} < 7$ ，所以 $\text{pH} < 7$ 时， H_2A 不一定是强酸。

4. C 根据题给关系曲线图可知，当加入的 $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mL}$ 时，溶液溶质为等物质的量的 CH_3COOH 、 CH_3COONa 的混合溶液，且溶液 $\text{pH} < 7$ 。当加入的 $V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mL}$ 时， CH_3COOH 与 NaOH 完全反应，此时溶液溶质为 CH_3COONa ，溶液的 $\text{pH} > 7$ 。A. 根据电荷守恒有： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ，当 $\text{pH} = 7$ 时， $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，则 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ；B. a 点时，加入的 $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mL}$ ，此时溶液溶质为等物质的量的 CH_3COOH 、 CH_3COONa ，则根据物料守恒有： $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2c(\text{Na}^+)$ ，结合电荷守恒： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ，则： $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 2c(\text{H}^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ，由图像可知，a 点时溶液的 $\text{pH} < 7$ ，即 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，故 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ；C. 由分析可知，b 点所示的溶液溶质为 CH_3COONa ，根据质子守恒有： $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ；D. 由分析可知，a 点溶液溶质为等物质的量的 CH_3COOH 、 CH_3COONa 的混合溶液，且溶液 $\text{pH} < 7$ ，对水的电离有抑制作用；b 点溶液溶质为 CH_3COONa ， CH_3COO^- 会水解，促进水的电离，故 a、b 两点所示的溶液中水的电离程度不相同。

5. B A. 三种酸都是一元酸，与碱中和能力相同。中和等物质的量的 NaOH ，消耗三种酸的物质的量也相等，根据 $n = cV$ ，若三种酸的浓度相等，则消耗三种酸的体积也相等，故中和等量的 NaOH 需要三种酸的体积关系为： $V(\text{HA}) = V(\text{HB}) = V(\text{HD})$ ；B. 向三种酸溶液中逐滴加入 NaOH 溶液，溶液的酸性逐渐减弱，酸对水电离的抑制作用逐渐减弱，水电离程度逐渐增大，当酸恰好被中和时，水电离程度达到最大。在溶液 $\text{pH} = 7$ 时， HA 恰好中和， HB 、 HD 还没有完全被中和，因此从滴定开始至 $\text{pH} = 7$ 的过程中，水电离程度逐渐增大；C. 根据电荷守恒可得： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{B}^-)$ ①，P 点时根据横坐标中和百分数为 50%，可知 $c(\text{NaB}) : c(\text{HB}) = 1 : 1$ ，此时的溶液显酸性， $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，则 $c(\text{B}^-) > c(\text{HB})$ ，根据物料守恒可得： $2c(\text{Na}^+) = c(\text{B}^-) + c(\text{HB})$ ②，① $\times 2 -$ ② 整理可得 $c(\text{HB}) + 2c(\text{H}^+) = c(\text{B}^-) + 2c(\text{OH}^-)$ ，由于 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，所以 $c(\text{HB}) + c(\text{H}^+) < c(\text{B}^-) + c(\text{OH}^-)$ ；D. 根据图示可知：0.1 mol/L 的酸 HA 的 $\text{pH} = 1$ ， $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol/L}$ ，说明 HA 是一元强酸，中和百分数达到 100%，混合溶液中 $c(\text{NaA}) = c(\text{NaB}) = c(\text{NaD})$ ， NaA 是强酸强碱盐，不水解；而 HB 、 HD 中 $c(\text{H}^+)$ 小于酸 HA 的浓度，证明 HB 、 HD 是弱酸，在溶液中盐 NaB 、 NaD 水解使溶液显碱性，根据质子守恒可得： $c(\text{OH}^-) = c(\text{HB}) + c(\text{HD}) + c(\text{H}^+)$ ，所以 $c(\text{HB}) + c(\text{HD}) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$ ，溶液中不存在 $c(\text{HA})$ 。

6. C C. ① $\rightarrow$ ③ 的过程中，溶液温度升高， K_w 增大，此时由水电离出的 H^+ 浓度增大，造成溶液的 pH 减小。但温度升高促进 HCO_3^- 的

水解， $c(\text{OH}^-)$ 增大。

7. C A. HCl 为强酸，在水中完全电离， CH_3COOH 为弱酸，在水中部分电离，因此混合溶液中 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ；B. 当 $V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mL}$ 时， $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ，因此根据元素质量守恒可得 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+)$ ；C. 当 $V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mL}$ 时，溶液中的溶质为等物质的量的 NH_4Cl 和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 。根据混合溶液可以列出电荷守恒： $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、元素质量守恒： $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{Cl}^-)$ ，两式联立，即为所求；D. 当 $V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mL}$ 时，溶液中的溶质为等物质的量的 NH_4Cl 和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ，溶液显酸性，所以溶液显中性时 $V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > 20 \text{ mL}$ 。根据电荷守恒： $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ；当溶液显中性时， $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ，则 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$ 。

8. B 依据题意，向碳酸钠溶液中逐滴滴入盐酸，发生反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ 和 $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$ 。根据所加盐酸溶液的体积确定 a、b、c、d 各点溶质成分，然后根据各点溶质成分解答。A. a 点时加入盐酸为碳酸钠的一半，发生反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ ，还有剩余碳酸钠，体系中含有溶质 NaCl 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 ；B. b 点时，加入的盐酸和碳酸钠刚好反应生成碳酸氢钠和氯化钠，且溶液呈碱性，根据电荷守恒： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{Cl}^-)$ ，所以 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$ ；C. c 点时溶质为 H_2CO_3 、 NaHCO_3 和 NaCl ，溶液中发生的离子反应是 $2\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3$ ；D. d 点时溶质为 NaCl 和 H_2CO_3 ，溶液呈酸性，加热煮沸碳酸分解产生二氧化碳逸出，冷却后溶液呈中性， pH 增大。

提升题

9. D A. 根据电荷守恒，溶液中存在 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$ ；B. 由图可知，m 点处 $\text{pH} = 4.67$ ， $c(\text{H}^+) = 10^{-4.76}$ ， $p \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = -\lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 0$ ，即 $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1$ ，则 $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = c(\text{H}^+) = 10^{-4.76}$ ；C. l 点溶液 $\text{pH} < 7$ 显酸性，则 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，根据电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，则 $c(\text{Na}^+) < c(\text{A}^-)$ ；D. 从 n 点到 l 点的滴定过程当中，随着 NaOH 的加入，溶液中 NaA 的物质的量增多， NaA 的水解会促进水的电离，所以水的电离程度 $l > m > n$ 。

10. B A. 酸碱都是一元的，所以酸碱以 1 : 1 发生中和反应，根据图知， HX 、 HY 溶液 pH 突变时消耗碱体积不同，说明酸的物质的量不同，两种酸浓度相同，所以其体积不同；B. 一元酸溶液浓度相同时， pH 越小，说明该一元酸电离程度越大，所以由图可知， HY 的 pH 较小，其电离程度更大，则 $K(\text{HX}) < K(\text{HY})$ ；C. HX 溶液 pH 突变范围在 8 左右， HY 溶液 pH 突变范围为 4 左右，酚酞变色的 pH 范围为 8 ~ 10，甲基橙变色的 pH 范围 3.1 ~ 4.4，所以滴定 HX 选取酚酞作指示剂，滴定 HY 可选取甲基橙作指示剂；D. $\text{pH} = 7$ 时结合溶液中的电荷守恒知，溶液中 X^- 、 Y^- 的浓度等于各自

溶液中 Na^+ 的浓度, 由于加入 NaOH 溶液的体积不相等且不与原溶液体积成比例, 故 $\text{pH}=7$ 时, 两溶液中 $c(\text{X}^-)$ 与 $c(\text{Y}^-)$ 并不相等。

11. C 根据图像, 曲线①代表的粒子的分布系数随着 NaOH 的滴入逐渐减小, 曲线②代表的粒子的分布系数随着 NaOH 的滴入逐渐增大, 粒子的分布系数只有 1 个交点; 当加入 40 mL NaOH 溶液时, 溶液的 pH 在中性发生突变, 且曲线②代表的粒子达到最大值接近 1; 没有加入 NaOH 时, pH 约为 1, 说明 H_2A 第一步完全电离, 第二步部分电离, 曲线①代表 $\delta(\text{HA}^-)$, 曲线②代表 $\delta(\text{A}^{2-})$, 根据反应 $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{A} = \text{Na}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$, $c(\text{H}_2\text{A}) = \frac{0.1000 \text{ mol/L} \times 40 \text{ mL}}{2 \times 20.00 \text{ mL}} = 0.1000 \text{ mol/L}$, 据此分析作答。A. 根据分析, 曲线①代表 $\delta(\text{HA}^-)$, 曲线②代表 $\delta(\text{A}^{2-})$; B. 当加入 40.0 mL NaOH 溶液时, 溶液的 pH 发生突变, 说明恰好完全反应, 结合分析, 根据反应 $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{A} = \text{Na}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$, $c(\text{H}_2\text{A}) = \frac{0.1000 \text{ mol/L} \times 40 \text{ mL}}{2 \times 20.00 \text{ mL}} = 0.1000 \text{ mol/L}$; C. 根据曲线当 $\delta(\text{HA}^-) = \delta(\text{A}^{2-})$ 时, $V(\text{NaOH}) = 25 \text{ mL}$, 溶液的 $\text{pH} = 2$, 则 HA^- 的电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-2}$; D. 用酚酞作指示剂, 酚酞变色的 pH 范围为 8.2~10, 终点时溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 溶液中的电荷守恒为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$ 。
12. B A. $V(\text{NaOH})=0$ 时, 0.1 mol/L HA 溶液的 $\text{pH}=3$, $c(\text{HA}) > c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol/L}$, 因此 HA 并未完全电离, 是弱酸; B. b 点溶液中的溶质为同浓度 HA 、 NaA 的混合溶液。此时溶液显酸性, 说明 HA 的电离强于 A^- 的水解, 所以 $c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HA})$; C. c 点出现拐点, 表明此时 NaOH 与 HA 恰好完全反应, 溶液中的溶质为 NaA 。根据物料守恒可得 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$; D. c 点为恰好完全反应, $V_2 = 20 \text{ mL}$ 。 HA 为弱酸, c 点溶液的 $\text{pH} > 7$ 。 V_1 是溶液呈中性的点, 说明 $V_1 < 20 \text{ mL}$ 。因此 $V_1 < V_2$ 。
13. B A. 根据图示信息, 滴定开始时, 0.100 mol/L 的盐酸 pH 为 1, 故图 1 是盐酸的滴定曲线; B. 根据图示信息, 图 2 是氢氧化钠滴入醋酸中, 反应生成醋酸钠, 溶液呈碱性, 只能选择酚酞作指示剂; C. 达到图中 A、D 点时, 消耗的氢氧化钠的物质的量是相等的, 生成物是氯化钠和醋酸钠, 醋酸钠水解促进水的电离, 故水的电离程度: $\text{A} < \text{D}$; D. 图 2 中 B 点溶质成分为醋酸钠和醋酸, 且物质的量为 1:1, 溶液呈酸性, 说明醋酸的电离程度大于醋酸根的水解程度, 所以溶液中离子浓度大小为 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。
14. D A. 类比氨水的电离平衡可知, R_3N 在水中存在相似的电离过程: $\text{H}_2\text{O} + \text{R}_3\text{N} \rightleftharpoons \text{R}_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$; B. $K_a(\text{HCOOH}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCOO}^-)}{c(\text{HCOOH})}$, 当 $\text{pH}=5$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol/L}$, 将其带入, 解得 $\frac{c(\text{HCOO}^-)}{c(\text{HCOOH})} = 18$; C. $\text{pH} < 2.4$ 时, 随着 pH 的降低, $c(\text{H}^+)$ 增大, 甲酸的电离受到抑制, $c(\text{HCOO}^-)$ 减小, 与 R_3NH^+

作用的 HCOO^- 数目减少, 使回收率降低, 与图像相符; D. $\text{H}_2\text{O} + \text{R}_3\text{N} \rightleftharpoons \text{R}_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$, 当 pH 值较高时, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 该平衡逆向移动, 离子交换树脂活性成分主要以 R_3N 形式存在, 因此吸附的 HCOO^- 较少, 回收率较低。

15. C A. b 、 d 两点水电离出的 $c(\text{OH}^-)$ 相同, 但 b 点溶液显酸性, d 点溶液显碱性, 两溶液的 pH 不相同; B. 由图像可知, $a \rightarrow c$ 点随着 NaOH 的加入, 溶液的酸性开始减弱, 水的电离程度增大。到 c 点恰好反应生成 CH_3COONa , 水的电离程度达到最大值。 $c \rightarrow e$ 点随着 NaOH 的加入, 溶液的碱性增强, 水的电离程度开始减弱; C. 从 $a \rightarrow c$ 的过程中, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 不断减小, $c(\text{CH}_3\text{COONa})$ 不断增大, 则溶液的导电能力逐渐增强; D. e 点处 $n(\text{NaOH}) = 2n(\text{CH}_3\text{COOH})$, 因此 $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)] = \frac{0.1 \text{ mol/L} \times 40 \text{ mL}}{40 \text{ mL} + 20 \text{ mL}} < 0.1 \text{ mol/L}$ 。
16. D A. 氨水和醋酸的电离常数相同, 铵根离子和醋酸根离子都发生水解, 促进水的电离, 且二者水解程度相同, 所以 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液中: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$, 溶液的 $\text{pH}=7$; B. NH_4^+ 和 HCO_3^- 可以双水解, 但因水解产物溶解度较大, 无法脱离溶液, 所以反应不彻底; C. 盐类水解促进水的电离, 酸或碱抑制水的电离, 加入氨水 20 mL, 恰好生成氯化铵, 所以曲线上水的电离程度最大的点为 c 点; D. d 点加入 30 mL 氨水, 溶液中存在的氯化铵和氨水比为 2:1, 根据电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 物料守恒: $2[c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+)] = 3c(\text{Cl}^-)$, 得 $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = \frac{1}{3}[c(\text{NH}_4^+) - 2c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]$ 。
17. D A. 羟胺是一元弱碱, $V=10$ 时, 则反应恰好产生等量的 NH_2OH 和 NH_3OH^+ , NH_3OH^+ 的水解常数为 $\frac{10^{-14}}{9.0 \times 10^{-9}} \approx 1.1 \times 10^{-6}$ 比 NH_2OH 的电离常数 9.0×10^{-9} 大, 则溶液呈酸性, B 点时水的电离达到 10^{-7} mol/L , 则溶液为中性, 所以 $V_1 < 10$; B. 羟胺的电离方程式为: $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$, 已知 25 $^\circ\text{C}$ 时, 其电离平衡常数为 $K_b = 9.0 \times 10^{-9}$, 起始浓度为 $c_0 = 0.1 \text{ mol/L}$, 溶液中 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{c_0 K_b} = \sqrt{0.1 \times 9.0 \times 10^{-9}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{3 \times 10^{-5}} \text{ mol/L} = \frac{1}{3} \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = -\lg \frac{1}{3} \times 10^{-9} \text{ mol} = 9 + \lg 3 = 9.5$; C. C 点溶液中水电离生成的氢离子最大, 则 C 点盐酸与羟胺恰好完全反应产生 NH_3OHCl , C 点以后 HCl 过量, 所以 D 点酸性最强, 溶液呈酸性; D. E 点时加入 HCl 的体积为 40 mL, 根据电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_3\text{OH}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 根据物料守恒: $2c(\text{NH}_3\text{OH}^+) + 2c(\text{NH}_2\text{OH}) = c(\text{Cl}^-)$, 则有 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3\text{OH}^+) + 2c(\text{NH}_2\text{OH})$ 。

18. 10^3

解析: 该反应可写出离子反应方程式: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{HCO}_3^-$ 。那么 $K = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{S})}{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 10^3$ 。

19. (1) 降低反应的活化能 (或作催化剂)

(2) 30 $^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=2.0$ 蛋白质变性 (或硫杆菌已经失活)

(3) H_2SO_4

(4) $\text{SO}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-}$ Ca^{2+} 与 SO_3^{2-} 生成 CaSO_3 沉淀, 平衡正向移动, 生成 NaOH

(5) 6.0×10^{-3} 0.62

解析: (1) 由反应速率加快可知该菌作催化剂, 可以降低反应活化能。

(2) 由图 1 和图 2 可知温度为 30°C 、 pH 为 2.0 时, Fe^{2+} 的氧化速率最快。硫杆菌的主要成分是蛋白质, 高温下蛋白质活性降低而使反应速率变慢。

(3) H_2O_2 与 H_2S 反应时, H_2O_2 是氧化剂, H_2S 是还原剂, 由于 $\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{S})} = 4$, 所以当 4 mol H_2O_2 作氧化剂参与反应时, 转移 8 mol 电子, 即 1 mol H_2S 失去 8 mol 电子, 所以氧化产物中硫元素显 +6 价, 再根据原子守恒可知氧化产物是 H_2SO_4 。

(5) 氨水的 $K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \approx \frac{c^2(\text{OH}^-)}{2.0 \text{ mol/L}}$, 解得 $c(\text{OH}^-) = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}$, 所以 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}^+)} = 0.62$ 。

专题十二 盐类水解

焦点 1 盐类水解基础知识

基础题

1. A. A. $\text{pH}=12$ 的氨水与 $\text{pH}=2$ 的盐酸等体积混合, 氨水过量, 溶液显碱性: $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 根据电荷守恒可知 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$; B. 同浓度的 CaCl_2 和 NaCl 溶液, CaCl_2 溶液中的 $c(\text{Cl}^-)$ 更大, 则其对 AgCl 溶解的抑制程度更大, 则 AgCl 在同浓度的 CaCl_2 和 NaCl 溶液中的溶解度: 前者 < 后者; C. 0.1 mol/L $\text{pH}=4.5$ 的 NaHSO_3 溶液显酸性, 说明 HSO_3^- 的电离程度大于其水解程度, 则 $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, 又 HSO_3^- 的电离和水解是微弱的, 则离子浓度大小为: $c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$; D. NaHS 水溶液中不仅存在 HS^- 的电离和水解两种平衡, 还存在水的电离平衡。

2. C. A. Na_2S 溶液中缓慢通入 HCl , 溶液中有电荷守恒: $c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$; 物料守恒: $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-)]$; 质子守恒: $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$, 溶液中 $c(\text{HS}^-) = c(\text{S}^{2-})$ 时说明通入的 HCl 较少, 溶液为碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 由质子守恒: $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$ 可得, $c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S}) > c(\text{Cl}^-)$, 因为 $c(\text{HS}^-) = c(\text{S}^{2-})$, 所以 $c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{H}_2\text{S}) > c(\text{Cl}^-)$; B. 溶液呈中性时 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 由质子守恒: $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$ 可得, $c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{Cl}^-)$; C. $\text{pH}=6.89$ 时, 溶液为酸性, $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-6.89}$, $\text{pH}=6.89$, $c(\text{H}^+) = 10^{-6.89}$, 所以 $c(\text{HS}^-) = c(\text{H}_2\text{S})$, 故有 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{HS}^-) = c(\text{H}_2\text{S}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$; D. 溶液中 $c(\text{Cl}^-) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Na_2S 与

通入的 HCl 恰好反应生成 NaCl 和 H_2S , 故有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$, 由电荷守恒: $c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$ 可得, $2c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ 。

3. B. A. NaH_2PO_4 在水溶液中完全电离生成 Na^+ 和 H_2PO_4^- , H_2PO_4^- 又发生电离和水解, 溶液中浓度最大的离子是 Na^+ ; B. 根据 NaH_2PO_4 溶液中的元素守恒可得: $c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{HPO}_4^{2-}) + c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; C. 根据 NaH_2PO_4 溶液中的电荷守恒可得: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{PO}_4^{3-})$; D. 磷酸第二步电离方程式为: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$, 电离平衡的平衡常数表达式为 $K = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$ 。

4. A. A. N 点 $\text{pH}=7.4 > 7.0$, 故 N 点溶液显碱性, 而 $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) > K_b(\text{HCO}_3^-)$, 即碳酸的一级电离能力比碳酸氢根的水解能力强, 故等体积等浓度的 NaHCO_3 、 H_2CO_3 溶液的混合溶液显酸性, 且 N 点溶液含有 Cl^- , N 点溶液不可能由等体积等浓度的 NaHCO_3 、 H_2CO_3 溶液混合而成; B. 25°C 时, N 点 $\text{pH}=7.4$, 则 $c(\text{H}^+) = 10^{-7.4} \text{ mol/L}$, $\lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 1$, 则 $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 10$, H_2CO_3 的一级电离常数 $K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \times c(\text{H}^+) = 10 \times 10^{-7.4} = 1.0 \times 10^{-6.4}$;

C. 根据 M 点 $\text{pH}=9$, $c(\text{H}^+) = 10^{-9} \text{ mol/L}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \times c(\text{H}^+) = \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \times 10^{-9} = 1.0 \times 10^{-6.4}$, $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 10^{2.6}$, $a = \lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \lg 10^{2.6} = 2.6$; D. 25°C 时, $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 的 $K_b(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-6.4}} = 1.0 \times 10^{-7.6}$ 。

5. D. A. 向氨水中加水, 氨水的电离程度增大, 但 $c(\text{NH}_4^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 都减小, 因此二者的乘积也将减小; B. 若 H_2A 是弱酸, HA^- 在水溶液中既存在电离平衡, 又存在水解平衡。若电离程度大于水解程度, 则溶液的 $\text{pH} < 7$, 若水解程度大于电离程度, 则溶液的 $\text{pH} > 7$, 因此不能依据 NaHA 溶液的酸碱性判断 H_2A 的酸性强弱; C. $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{c(\text{H}^+)}$, 向 CH_3COOH 溶液中加入水, K_a 不变, $c(\text{H}^+)$ 减小, 因此 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 的比值将变大; D. CH_3COONa 溶液显碱性, 若想 CH_3COOH 和 NaOH 混合后溶液显中性, 则 $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 略大于 $n(\text{NaOH})$ 。

6. C. A. 加入少量 Zn 时, Zn 与溶液中 H^+ 反应使平衡①逆向移动, 平衡②和③正向移动, 溶液中 $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 减小; B. 加入少量 K_3PO_4 固体, KH_2PO_4 与 K_3PO_4 可反应生成 K_2HPO_4 , 溶液中存在 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} , 溶液中的电荷守恒关系为 $c(\text{H}^+) + c(\text{K}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{PO}_4^{3-})$; C. 加入少量 KOH 溶液, ①平衡逆向移动, ②和③平衡正向移动, 由于平衡常数不变, $c(\text{H}^+)$ 减小, 则 $\frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$ 、 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+)}$ 均增大; D. 加入氨水, 当

溶液呈中性时,得到二氢盐和一氢盐的混合溶液,溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, $c(\text{K}^+) > c(\text{PO}_4^{3-})$ 。

7. B A. 草酸为二元弱酸, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ $K_{a1} \approx \frac{c^2(\text{H}^+)}{0.1 \text{ mol/L}}$ 代入得, $5.9 \times 10^{-2} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{0.1}$, $c^2(\text{H}^+) = 5.9 \times 10^{-3} < 10^{-2}$, 所以 $c(\text{H}^+) < 10^{-1} \text{ mol/L}$, $\text{pH} > 1$; B. 加水稀释水解程度增大, 则 $\frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$ 增大; C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHC}_2\text{O}_4$ 溶液中电离平衡常数为 6.4×10^{-5} , 水解平衡常数为 $\frac{10^{-14}}{5.9 \times 10^{-2}} = \frac{1}{5.9} \times 10^{-12}$, 所以电离程度大于水解程度, 溶液显酸性, 则微粒浓度关系为 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$; D. 向草酸溶液加入 Na_2CO_3 粉末, 有 CO_2 放出, 说明草酸的酸性强于碳酸的酸性, 但不能确定其为弱酸。

8. A A. 根据电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, 再结合物料守恒: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-})$, 且此时溶液显中性, 即可推出 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{Na}^+)$; B. 根据电荷守恒, $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$; C. Na_2CO_3 溶液中的质子守恒, $c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-)$; D. 在三种溶液中, 电离出的 NH_4^+ 数量一致。但 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中, Al^{3+} 的水解抑制 NH_4^+ 的水解。 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 中, CH_3COO^- 的水解促进 NH_4^+ 的水解。据此可知, 同温条件下三种溶液中 NH_4^+ 的浓度由大到小的顺序为 ① > ② > ③。

提升题

9. D A. CH_3COOH 的 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 取 B 点状态分析, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1$, 且 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4.7}$, 所以 $K_a = 1 \times 10^{-4.7}$; B. C 点状态, 溶液中含有 CH_3COONa 、 NaOH , 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, $\text{pH} = 8.85$, 故此时 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 远大于 $c(\text{OH}^-)$, 因此 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$; C. 根据电荷守恒, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, B 点溶液中, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 所以 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{OH}^-)$; D. 在溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$, A 点的溶液中, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) - c(\text{OH}^-) > 0.1 \text{ mol/L}$ 。

10. C A. Na_2CO_3 的水解程度大于 NaHCO_3 , 因此 Na_2CO_3 溶液的起始 pH 较大。向 Na_2CO_3 溶液中滴加盐酸先生成 NaHCO_3 , 然后 NaHCO_3 再与 HCl 反应产生 CO_2 , 因此图中曲线甲、丁表示向 Na_2CO_3 溶液中滴加盐酸, 乙、丙表示向 NaHCO_3 溶液中滴加盐酸; B. 当滴加盐酸的体积为 20 mL 时, CO_3^{2-} 恰好完全转化为 HCO_3^- 。而 $V_1 \text{ mL}$ 时(a 点、b 点), 没有二氧化碳产生, 发生的反应为: $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{H}_2\text{CO}_3$; C. 根据 $\text{pH}-V(\text{HCl})$ 图像可知 c 点的 pH 在 9 左右, 符合酚酞的指示范围, 可用酚酞作指示剂。同理, d 点的 pH 在 4 左右, 符合甲基橙的指示范围, 可用甲基橙作指示剂。

指示滴定终点; D. 根据电荷守恒和物料守恒, Na_2CO_3 溶液中满足 $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 。 NaHCO_3 溶液中满足 $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{CO}_3) - c(\text{CO}_3^{2-})$ 。

焦点 2 粒子浓度大小比较

基础题

1. A A. HCO_3^- 的水解能力大于电离能力, 故 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$; B. 在相同条件下, CO_3^{2-} 的水解能力比 HCO_3^- 的水解能力强, 所以等浓度的两溶液, 碳酸钠的碱性强, 对应的 pH 大; C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸钠溶液中, 根据物料守恒: $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$, 根据电荷守恒: $2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 联立得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$; D. 溶液中还存在 HCO_3^- 、 H_2CO_3 、 CO_3^{2-} 等离子。

2. A A. 常温下, 由于酸性 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$, 所以其相同浓度的溶液的碱性: $\text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3$; B. 常温下, 往 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸至中性时, 溶质的主要成分为 NaHCO_3 、 CO_2 、 NaCl ; C. FeCl_3 在水溶液中易水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 HCl , 水解的反应化学方程式: $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$, 加热促进水解, 而且 HCl 易挥发, 所以加热蒸干 FeCl_3 溶液会生成氢氧化铁, 无法得到纯净的 FeCl_3 固体; D. 常温下, 若 FeCl_3 溶液中含有 FeCl_2 , 滴入 NaOH 溶液时, 两者均与 NaOH 反应, 但 FeCl_3 与 NaOH 反应生成红褐色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 会掩盖住白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 且 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀会迅速变为红褐色沉淀, 肉眼无法判断, 所以不能用 NaOH 溶液鉴别 FeCl_3 溶液中是否含有 FeCl_2 。

3. B ①溶液 CH_3COONa 与 HCl 两者恰好反应生成 CH_3COOH 和 NaCl , 溶液呈现酸性; ②③④三种溶液中 NaOH 和 NaHCO_3 都对 CH_3COO^- 的水解起抑制作用, 并且 NaOH 抑制作用强, 而 ③中 NaCl 对 CH_3COO^- 的水解无影响, 由此可得出结论: pH 为 ② > ④ > ③ > ①; $c(\text{H}^+)$ 为 ① > ③ > ④ > ②; $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 为 ① > ③ > ④ > ②。

4. B A. KOH 吸收 CO_2 所得到的溶液, 若为 K_2CO_3 溶液, 则 CO_3^{2-} 主要发生第一步水解, 溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) < c(\text{HCO}_3^-)$ 。若为 KHCO_3 溶液, 则 HCO_3^- 发生水解的程度较小, 则溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) < c(\text{HCO}_3^-)$; B. $c(\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{总}} = 0.1 \text{ mol/L}$, 此时的溶液为 KHCO_3 溶液。根据 $K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4.4 \times 10^{-7}} > K_{a2}$, 可知 HCO_3^- 水解程度大于电离程度, 所以溶液中: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$; C. KOH 完全转化为 K_2CO_3 时, 依据电荷守恒: $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, 依据物料守恒: $c(\text{K}^+) = 2[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$, 可得到 K_2CO_3 溶液中的质子守恒: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$; D. 如图所示的“吸收”“转化”过程中, 发生反应为: $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{KOH}$ (若生成 KHCO_3 或 K_2CO_3 与 KHCO_3 的混合物, 则原理相同), 二式相加得: $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3 \downarrow$, 该反应放热(碳酸钙分解吸热), 溶液的温度升高。

5. D A. $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$, 温度不变, 其值不变, 则向氨水中加入氯化铵固体, $\frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 比值不变; B. 不知氯气的量, 因此不能确定 Na 元素与 Cl 元素量的关系; C. CH_3COONa 水解促进水的电离, NaOH 抑制水的电离, 则二者由水电离产生的 $c(\text{OH}^-)$ 不相等; D. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液等体积混合, 溶液中有电荷守恒: $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+)$, N 元素物质的量为 Cl 元素物质的量的 2 倍, 则有物料守恒 $2c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+)$, 两式相减消去 $c(\text{NH}_4^+)$, 可得 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$ 。
6. D A. HCOOH 溶液中存在 2 个电离平衡: $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 所以有电荷守恒: $c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$; B. $1 \text{ mol CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可以电离出 1 mol Cu^{2+} , 2 mol NH_4^+ , 2 mol SO_4^{2-} , 其中 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 水解一小部分, 所以溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cu}^{2+})$; C. 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液等体积混合, 根据物料守恒, $n(\text{N}) : n(\text{C}) = 2 : 1$, 所以 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2[c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})]$; D. HA 的电离常数 $K_a = 1.0 \times 10^{-4}$, 当 $\text{pH} = 4$ 时, $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 代入表达式可得: $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$ 。
7. C A. 由已知可得, 酸性: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < \text{CH}_3\text{COOH}$, 溶液的水解程度: $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} > \text{CH}_3\text{COONa}$, 所以温度相同, 等 pH 的两种溶液中 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$; B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 中存在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 的水解, 水解反应是可逆的、吸热的, 溶液加热, 水解程度增大, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 溶液的 pH 增大; NaOH 是强电解质, 完全电离, 溶液加热, K_w 变大, pH 变小; C. 混合溶液的 $\text{pH} = 10.00$, $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, 代入苯酚的 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)}{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = \frac{1.0 \times 10^{-10} \times c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)}{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = 1.0 \times 10^{-10}$, 所以 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$; D. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 电离出 H^+ , 抑制水的电离, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 固体溶于水, $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)$ 增大, 抑制 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 的电离, 并且 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 的水解促进水的电离, 因此水的电离程度增大。
8. A CH_3COOH 溶液中存在平衡: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, $K_a = 1.75 \times 10^{-5} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1.75 \times 10^{-6}} > 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; B. 两溶液等体积混合, 混合溶液中存在 CH_3COOH 的电离和 CH_3COO^- 的水解, $K_b = \frac{K_w}{K_a} < K_a$, 故以 CH_3COOH 的电离为主, 溶液中 $\text{pH} < 7$; C. 根据物料守恒, 两溶液中均存在 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; D. CH_3COONa 溶液中 CH_3COO^- 的水解促进水的电离, 所以由水电离产生的 $c(\text{OH}^-)$ 较大的是 CH_3COONa 溶液。
9. A 当 $-\lg c(\text{Cu}^{2+}) = 0$ 时, 即 $c(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ mol/L}$ 。将其代入 $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 10^{-19.7}$, 解得 $c(\text{OH}^-) = 10^{-9.85} \text{ mol/L}$ 。此时 $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = 10^{-4.15} \text{ mol/L}$, 为图像中

的 P 点。A. 根据前面的计算、分析可知 ② 曲线代表 pH 与 $-\lg \frac{c(\text{HX})}{c(\text{X}^-)}$ 的关系; B. 当 $-\lg \frac{c(\text{HX})}{c(\text{X}^-)} = 0$ 时, $\text{pH} = 2.2$, 那么一元酸 HX 的电离平衡常数 $K_a(\text{HX}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})} = 10^{-2.2}$; C. N 点的 $c(\text{H}^+)$ 大于 M 点, 酸会抑制水的电离, 因此 M 点水的电离程度大于 N 点; D. 根据溶液中的电荷守恒, 可知该关系式成立。

10. D pH 从 0 开始增大到 3, $c(\text{H}^+)$ 减小, 电离平衡 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ 正向移动, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 减小, $\text{pC}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 增大, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 增大, $\text{pC}(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 减小, pH 从 3 开始增大后, $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 正向移动, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 减小, $\text{pC}(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 增大, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 增大, $\text{pC}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 减小, 因此 I 表示 HC_2O_4^- 的 pC 与 pH 关系, II 表示 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 pC 与 pH 关系; III 表示 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 pC 与 pH 关系。

A. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a1} = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$, a 点 $\text{pC}(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \text{pC}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $K_{a1} = c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-0.8}$; B. pC 越大, 其浓度越小, 根据图知, $\text{pH} = 3$ 时, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$; C. $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-5.3}$, 因此 HC_2O_4^- 的电离常数 $K_{a2} = c(\text{H}^+) = 10^{-5.3}$, HC_2O_4^- 的水解常数 $K_b = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-0.8}} = 10^{-13.2}$, 因此 HC_2O_4^- 电离程度大于水解程度, 酸式盐 XHC_2O_4 溶液呈酸性, 即 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 XHC_2O_4 因电离显酸性, 正盐 $\text{X}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 因水解显碱性, pH 由 0.8 增大到 5.3 的过程中, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 逐渐减小, 酸性减弱, 则水的电离程度逐渐增大; D. $\frac{c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \times \frac{1}{\frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}} = \frac{K_{a1}}{c(\text{H}^+)} \times \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)}$, 温度不变, 电离平衡常数不变, 因此 $\frac{c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$ 不变。

提升题

11. B A. 二甲胺在水中电离出 OH^- , 水也电离出 OH^- , 因此 $\text{pH} = 12$ 的二甲胺溶液中 $c(\text{OH}^-) > c[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]$; B. 由电离常数公式可知, $\frac{K_b}{c(\text{OH}^-)} = \frac{c[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]}{c[(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}]}$ 。二甲胺溶液加水稀释时, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小, K_b 不变, 则 $\frac{c[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]}{c[(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}]}$ 比值增大; C. $\text{pH} = 12$ 的二甲胺溶液与 $\text{pH} = 2$ 的盐酸等体积混合后, 二甲胺溶液过量, 溶液呈碱性; D. 电离平衡常数只与温度有关, 因此温度不变时, 电离常数 K_b 不变。
12. A A. $V = 10 \text{ mL}$ 时, 溶液中含等物质的量的 HA 和 NaA, 根据图像可知溶液 $\text{pH} < 7$, 显酸性, 说明 HA 的电离程度大于 A^- 的水解程度, 故浓度: $c(\text{HA}) < c(\text{A}^-)$; B. $V = 20.00 \text{ mL}$ 时, 二者恰好反应产生 NaA, 此时溶液 $\text{pH} > 7$, 所以当溶液 $\text{pH} = 7$ 时, 滴加 NaOH 溶液的体积 $V(\text{NaOH}) < 20 \text{ mL}$; C. 当滴定达到终点时, 溶液显碱性, 看到溶液会由无色变为粉红色, 且半分钟内不再变为

无色;D. a 点时溶液中的溶质为 NaA , NaA 是强碱弱酸盐, A^- 会发生水解反应,使水的电离程度增大; b 点为 NaA 与 NaOH 的混合溶液,碱的存在会抑制水的电离,因此水的电离程度: a 点 $>$ b 点。

13. D A. H_3AsO_3 的第一级电离平衡为 $\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_3^-$, 电离平衡常数 $K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-)}{c(\text{H}_3\text{AsO}_3)}$ 。由图像可知,当 $c(\text{H}_3\text{AsO}_3) = c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-)$ 时,溶液的 $\text{pH} = 9.2$ 。因此, $K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_3) = 10^{-9.2}$ 。同理可求出 $K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 10^{-2.3}$ 。由于 $K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_3) < K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_4)$, 因此 H_3AsO_3 的酸性弱于 H_3AsO_4 ; B. 该反应的化学平衡常数 $K = \frac{c(\text{H}_3\text{AsO}_3) \cdot c(\text{HASO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) \cdot c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)} = \frac{c(\text{H}_3\text{AsO}_3)}{c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} \cdot \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HASO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_3\text{AsO}_4)}{K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_3)}$ 。根据图像可求出 $K_{a2}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 10^{-6.8}$, 则 $K = \frac{10^{-6.8}}{10^{-9.2}} = 10^{2.4}$; C. 再次根据图像可求出 $K_{a3}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 10^{-11.6}$ 。根据 $K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{AsO}_4)}$ 及 $\text{pH} = 8$ 时的 $c(\text{H}^+)$ 带入可求出 $c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = 10^{5.7} c(\text{H}_3\text{AsO}_4)$ 。同理,根据 K_{a2} 、 K_{a3} 可求出 $c(\text{HASO}_4^{2-}) = 10^{1.2} c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)$ 、 $c(\text{AsO}_4^{3-}) = 10^{-3.6} c(\text{HASO}_4^{2-})$ 。则 $c(\text{H}_3\text{AsO}_4) : c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) : c(\text{HASO}_4^{2-}) : c(\text{AsO}_4^{3-}) = 1 : 10^{5.7} : 10^{6.9} : 10^{3.3}$; D. 根据 $\text{As}(\text{III})$ 水溶液中含砷的各物种的分布分数可知,当 $c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) = c(\text{HASO}_3^{2-})$ 时溶液的 $\text{pH} > 12$, 则 $K_{a2}(\text{H}_3\text{AsO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HASO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-)} < 10^{-12}$ 。同理,根据 $\text{As}(\text{V})$ 水溶液中含砷的各物种的分布分数可知,当 $c(\text{AsO}_4^{3-}) = c(\text{HASO}_4^{2-})$ 时溶液的 $\text{pH} = 11.6$, 则 $K_{a3}(\text{H}_3\text{AsO}_4) > 10^{-12} > K_{a2}(\text{H}_3\text{AsO}_3)$, 则 HASO_4^{2-} 的酸性强于 H_2AsO_3^- 。据此可知,在相同温度、相同浓度下的两溶液中 HASO_3^{2-} 的水解程度更大, Na_2HASO_3 溶液碱性更强。

14. D A. $\text{pH} = \text{pOH}$ 时 $\text{pH} = 7$, 所以图中温度下 $K_w = 1 \times 10^{-14}$; B. 由图像可知 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$ 时, $\text{p}K_{a1} = \text{pH} = 6.3$, 当 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$ 时, $\text{p}K_{a2} = \text{pH} = 10.3$; C. 若溶液中只有 H_2A 一种溶质,由电荷守恒 $c(\text{H}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$; D. 由图可知 $\text{pH} = 8$ 的溶液中: $c(\text{A}^{2-}) < c(\text{H}_2\text{A}) < c(\text{HA}^-)$ 。

15. 6

解析: 当 $Q_c = K_{sp}(\text{MnS})$ 时开始沉淀, 调节溶液的 $\text{pH} = a$, H_2S 电离常数: $K_{a2} = 7.0 \times 10^{-15}$, $c(\text{HS}^-) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)}$, 则 $\frac{10^{-a} \cdot c(\text{S}^{2-})}{1.0 \times 10^{-4}} = 7.0 \times 10^{-15}$, 则 $c(\text{S}^{2-}) = 7 \times 10^{a-19} \text{ mol/L}$ 。所以, $K_{sp} = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 0.002 \text{ mol/L} \times 7 \times 10^{a-19} \text{ mol/L} = 1.4 \times 10^{-15}$, 解得 $a = 6$ 。

16. 1.25×10^{-4}

解析: 由已知可得 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$; $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}$; 则 $2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$, $K = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3)c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{HCO}_3^-)} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} =$

$$\frac{5 \times 10^{-11}}{4 \times 10^{-7}} = 1.25 \times 10^{-4}。$$

17. 小于

解析: $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中滴加 $10 \text{ mL } 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 溶液, 两者 $1:1$ 反应生成 KHC_2O_4 , 故溶液中的溶质为 KHC_2O_4 , 根据 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$, HC_2O_4^- 的电离平衡常数为 $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$, 常温下 HC_2O_4^- 水解平衡常数为 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-2}} \approx 1.69 \times 10^{-13} < K_{a2}$, 故 HC_2O_4^- 在水溶液中电离程度大于水解程度, 水解产生 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 电离产生 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 故 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 小于 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 。

专题十三 沉淀溶解平衡

基础题

1. B A. 氯化铵中存在水解平衡, 加入氢氧化镁后会消耗氢离子, 促使平衡正向进行; B. 向淀粉 KI 溶液中滴加稀硫酸可观察到溶液变蓝, 是酸性条件下发生了氧化还原生成碘单质, $4\text{I}^- + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 与“难溶电解质的溶解平衡”或“盐类水解平衡”无关; C. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NaHCO_3 溶液中都存在水解平衡, 两者相互促进, 最终完全水解, 生成二氧化碳和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀; D. CaSO_4 中存在沉淀溶解平衡, 加入饱和 Na_2CO_3 溶液浸泡后, 降低了钙离子浓度, 促进平衡正向进行。

2. D A. 根据图像, 当 $-\lg c(\text{Ag}^+) = 4$, 即 $c(\text{Ag}^+) = 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10^{-2.46} \text{ mol/L}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (10^{-4})^2 \times (10^{-2.46}) = 10^{-10.46}$, 数量级为 10^{-11} ; B. 在 N 点, $c(\text{Ag}^+)$ 大于平衡浓度, 故 N 点的浓度积 $Q_c(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgCl})$, 为氯化银的过饱和溶液, 将有沉淀析出; C. 根据图像可知, 当阴离子浓度相同时, 生成 AgCl 沉淀所需的 $c(\text{Ag}^+)$ 小, 因此向 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 的混合液中滴入 AgNO_3 溶液时, 先析出氯化银沉淀; D. $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)}$, 此时溶液中的 $c(\text{Ag}^+)$ 相同, 故有: $K = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)} = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{Ag}^+)}{c^2(\text{Cl}^-) \cdot c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{10^{-10.46}}{(10^{-9.75})^2} = \frac{10^{-2.46}}{(10^{-5.75})^2} = 10^{9.04}$ 。

3. C A. 甲试管中 OH^- 和 Mg^{2+} 的浓度均为 $\frac{1 \text{ mL} \times 0.2 \text{ mol/L}}{2 \text{ mL}} = 0.1 \text{ mol/L}$, 浓度商 $Q_c = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L} \times (0.1 \text{ mol/L})^2 = 10^{-3} > K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 1.8 \times 10^{-11}$, 则溶液中有沉淀生成; B. 乙试管中 OH^- 的浓度为 $\frac{1 \text{ mL} \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{2 \text{ mL}} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, Mg^{2+} 的浓度为 $\frac{1 \text{ mL} \times 0.2 \text{ mol/L}}{2 \text{ mL}} = 0.1 \text{ mol/L}$, 浓度商 $Q_c = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L} \times (5 \times 10^{-6} \text{ mol/L})^2 = 2.5 \times 10^{-12} < K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 1.8 \times 10^{-11}$, 则溶液中无沉淀生成; C. 乙中未生成沉淀, 所以没有发生 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ 的反应; D. 甲试管中 OH^- 和 Mg^{2+} 的浓度均为 $\frac{1 \text{ mL} \times 0.2 \text{ mol/L}}{2 \text{ mL}} = 0.1 \text{ mol/L}$, OH^- 不足量, Mg^{2+} 和 OH^- 完全反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 由题给溶

度积可知,氢氧化铁的溶解度小于氢氧化镁,则再向甲中滴入 4 滴 0.1 mol/L FeCl₃ 溶液,氢氧化镁白色沉淀会转化为红褐色氢氧化铁沉淀。

4. A 由图可知,②发生 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$, ④中发生 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, ⑤中葡萄糖与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应生成砖红色沉淀 Cu_2O , ③⑤相比较,说明碱性条件下葡萄糖能被氧化。A. ①中是溶液,不是胶体,用激光笔照射试管①,不能看到明亮的“通路”;B. 试管④中现象是深蓝色,是 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 中平衡正向移动的结果;C. 试管⑤中葡萄糖与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应生成砖红色沉淀 Cu_2O , 证明葡萄糖具有还原性;D. 对比③和⑤说明碱性条件下葡萄糖能被氧化,可知 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 氧化性强于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。
5. C A. 滴加 KSCN 溶液后,溶液变红,说明发生反应 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$, 溶液中含有 Fe^{3+} ; B. 上层清液中滴加 KSCN 溶液,产生白色沉淀,由题给信息可知,发生反应 $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} \downarrow$, 从而说明溶液中含有 Ag^+ ; C. 由对实验 II 的分析可知, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, $c(\text{Fe}^{3+})$ 增大,则表明可能发生反应 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag} \downarrow$, 所以 Fe^{3+} 不一定是酸性溶液中 Fe^{2+} 被 NO_3^- 氧化生成的; D. 由对实验 II 的分析可知, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, $c(\text{Fe}^{3+})$ 增大,则表明可能发生 Ag^+ 与 Fe^{2+} 的反应: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag} \downarrow$ 。
6. C A. 0.1 mol/L Na₂S 溶液中电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{OH}^-)$, 物料守恒: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$, 两式联立, 质子守恒 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$; B. 滤液为 AgCl 的饱和溶液, 所以清液中一定存在: $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)}$, 但加入 Na₂SO₄ 后溶液仍然澄清, 说明 Ag₂SO₄ 的溶解度比 AgCl 大, 则反应后 $c(\text{Ag}^+) < \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})}}$; C. 由分析可知, 沉淀 b 为 AgCl, AgCl 中滴加氨水反应的离子方程式为: $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$; D. 从实验现象可以得出 Ag₂S 比 Ag₂SO₄ 更难溶, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S}) < K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$ 。

提升题

7. B Na₂S₂O₄ 具有还原性, 可与 Fe(OH)₃ 发生氧化还原反应生成 Fe(OH)₂, 加入 EDTA 浸泡, 生成含有亚铁离子的络合物, 过滤可得到 Mg(OH)₂。B. 保险粉将氢氧化铁还原为氢氧化亚铁, 步骤①中的反应式: $6\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 6\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$; D. Fe(OH)₂ 悬浊液中存在如下平衡: $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$, 当不断滴入 EDTA 时, EDTA 将结合 Fe²⁺ 促使平衡向右移动而使 Fe(OH)₂ 不断溶解。
8. A A. 向 10 mL 浓度为 0.1 mol · L⁻¹ 的 CuCl₂ 和 ZnCl₂ 溶液中滴入 10 mL 0.1 mol · L⁻¹ 的 Na₂S 溶液反应生成 CuS 沉淀和 ZnS 沉淀, $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) > K_{\text{sp}}(\text{CuS})$, 反应后溶液中锌离子浓度大, 则 a ~ b ~ e 为滴定 ZnCl₂ 溶液的曲线; B. 某温度下, 分别向 10 mL 浓度均为 0.1 mol · L⁻¹ 的 CuCl₂ 和 ZnCl₂ 溶液中滴加 0.1 mol · L⁻¹ 的 Na₂S 溶液发生反应生成硫化铜和硫化锌, 铜离子浓度和锌离子浓度减

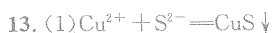
小, 水解产生的 $c(\text{H}^+)$ 降低, 溶液 pH 增大, 硫化钠溶液呈碱性, 完全反应后继续滴加硫化钠溶液, 溶液 pH 增大, 溶液 pH: a < b < e; C. CuCl₂ 在溶液中发生水解反应, 生成氢氧化铜, 溶液中存在物料守恒: $c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{Cu}^{2+}) + 2c[\text{Cu}(\text{OH})_2]$, 溶液中氢离子浓度大于氢氧化铜的浓度, $c(\text{Cl}^-) < 2[c(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{H}^+)]$; D. c 点时铜离子全部沉淀, 此时加入的 Na₂S 的物质的量等于原溶液中 CuCl₂ 的物质的量, 所以生成 CuS 沉淀后, $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{S}^{2-})$, 则 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 10^{-17.7} \times 10^{-17.7} = 10^{-35.4}$, d 点加入 20 mL 0.1 mol · L⁻¹ Na₂S 溶液, 溶液中硫离子浓度 $c(\text{S}^{2-}) = \frac{0.01 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.03 \text{ L}} = \frac{0.1}{3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = c(\text{Cu}^{2+}) \times \frac{0.1}{3} = 10^{-35.4}$, $c(\text{Cu}^{2+}) = 3 \times 10^{-34.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $-\lg c(\text{Cu}^{2+}) = 34.4 - \lg 3 = 34.4 - 0.5 = 33.9$ 。

9. C A. 利用盐酸制取 HF, 符合强酸制弱酸的规律; B. NaF 的水溶液中除了列出的微粒外, 还存在 HF; C. 根据酸的电离平衡常数可知, 酸性由强到弱的顺序为 $\text{HF} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$, 因此, HF 与碳酸钠溶液反应有可能产生 CO₂ 气体; D. 根据 $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) < K_{\text{sp}}[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, 则 Ca(OH)₂ 将转化为 CaF₂。
10. B A. HS⁻ 在水溶液中存在水解和电离, 此时的溶液中加入酚酞, 溶液变红, 说明 NaHS 溶液显碱性, HS⁻ 的水解程度大于其电离程度, 因此 $c(\text{H}_2\text{S}) > c(\text{S}^{2-})$; B. 等体积等物质的量浓度的 NaHS 溶液和 NaOH 溶液混合, 得到的溶质为 Na₂S。此时可列出电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$, 物料守恒: $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-})]$, 将 $c(\text{Na}^+)$ 消去后, 即可得到 Na₂S 溶液的质子守恒表达式; C. 实验③中 CuSO₄ 与 NaHS 生成 CuS, 则反应后的上层清液中存在 $c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = K_{\text{sp}}(\text{CuS})$; D. 实验④中 HS⁻ 与 ClO⁻ 反应生成 S、Cl⁻ 和 OH⁻, OH⁻ 与 HS⁻ 再反应生成 S²⁻ 和 H₂O, 反应的离子方程式为 $2\text{HS}^- + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{S} \downarrow + \text{Cl}^- + \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。
11. C A. 温度升高, 吸热反应的 K_{sp} 越大, K 只受温度的影响, 与其他因素无关, 所以 $K_{\text{sp}}(\text{CuCl})$ 不变; B. 根据图中信息: 溶液的 pH 越大, 氯离子的浓度越小, 电解液中加入稀硫酸, 不利于 Cl⁻ 的去除; C. 反应达到平衡状态, 增大 $c(\text{Cu}^{2+})$, 由于 K 不变, 所以 $c(\text{Cl}^-)$ 减小; D. ① $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+(\text{aq}) \quad \Delta H_1 = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ② $\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Cu}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CuCl}(\text{s}) \quad \Delta H_2 = b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律, 将① × 0.5 + ②, 整理可得: $\frac{1}{2}\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CuCl}(\text{s}) \quad \Delta H = \left(\frac{a}{2} + b\right) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

12. 4. 5

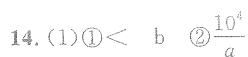
解析: 反应 I: $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, 则 $K_b(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)}$; 反应 II: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 则 $K(\text{I}) = K_w = 10^{-14}$; 反应 III: $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, 则 $K_{\text{稳}} = K(\text{III}) = \frac{c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{c^2(\text{NH}_3) \cdot c(\text{Ag}^+)}$; 反应 IV: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_4^+$, $K(\text{IV}) = \frac{K^2(\text{I})}{K(\text{III}) \cdot K^2(\text{II})} = 4 \times 10^{11}$, 此时可

认为反应进行得基本完全了。由于 $c(\text{AgNO}_3) = 0.2 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 0.4 \text{ mol/L}$, 则两种溶液的体积应该相同, 则达到平衡状态时, 设平衡时 $c(\text{H}^+) = m$, $K(\text{IV}) = \frac{0.1 \times 0.2^2}{10^{-5} \times m^2} = 4 \times 10^{11}$, 解得 $m = 10^{-4.5} \text{ mol/L}$, 即溶液的 pH 调节至 4.5 (一般认为反应完全时, 离子的浓度小于等于 10^{-5} mol/L)。



(2) 6.3×10^{-34} S^{2-} 被 Cu^{2+} 氧化(或: S^{2-} 被 O_2 和 Cu^{2+} 氧化)

解析: (2) i. $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$, 将 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 带入, 即为所求。



(2) ① 将 +3 价 Cr 氧化成 +6 价 Cr ② Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

(3) 正极 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $2 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

专题十四 电化学

焦点 1 原电池原理

基础题

1. C A. 在铅蓄电池中, Pb 为负极, PbO_2 为正极; B. 锌银纽扣电池中, Zn 为负极, Ag_2O 为正极; D. 锌铜原电池中, Zn 为负极。 Cl^- 要向原电池的负极移动, 即向右池移动。

2. C A. 由图可知, 电子从负极流向正极, 则 a 为负极, b 为正极, 正极发生还原反应, 阳离子向正极移动, b 为正极, 则 K^+ 移向催化剂 b; B. a 为负极, 发生氧化反应, 则催化剂 a 表面发生反应: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; C. b 上发生还原反应, 发生 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 在催化剂 b 表面被还原; D. 由电极反应可知, 二者以 1 : 1 相互转化, 电解质溶液中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 浓度基本保持不变。

3. C A. 由物质转化知, OCN^- 中 C 为 +4 价, N 为 -3 价, 在 M 极上 N 的化合价升高, 说明 M 极为负极, N 极为正极; B. 在处理过程中, M 极附近电解质溶液正电荷增多, 所以阴离子向 M 极迁移, 膜 1 为阴离子交换膜, N 极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$, N 极附近负电荷增多, 阳离子向 N 极迁移, 膜 2 为阳离子交换膜; C. 根据电荷守恒知, 迁移的阴离子、阳离子所带负电荷总数等于正电荷总数, 但是离子所带电荷不相同, 故迁移的阴、阳离子总数不一定相等; D. M 极发生氧化反应, 水参与反应, 生成了 H^+ 。

4. D A. 根据图示可知, 电极 a 为金属 Li 作负极, 电极 b 为正极, 所以电池放电时, 溶液中的 SO_4^{2-} 向负极 a 移动; B. 该电池负极的电极反应式为 $\text{Li} - \text{e}^- = \text{Li}^+$; C. 在给电池充电时, 遵循正接正、负接负的原则, 所以外加直流电源的正极与该电池的正极 b 相连; D. 根据放电、充电时电子转移的规律可知, 充电时的阳极反应式为放电时正极反应的逆反应, 即 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4 - \text{e}^- = \text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{Li}^+$ 。

5. C 该酒精检测仪是酸性燃料电池, 是原电池。由图可知, 呼气通入的 Pt 电极为原电池的负极, 呼出的乙醇在负极失去电子发生氧化反应生成乙酸, 通入氧气的 Pt 电极为正极, 酸性条件下, 氧气在

正极得到电子发生还原反应生成水。A. 左侧铂电极为负极, 电子从负极(左侧铂电极)经导线流向正极(右侧铂电极); B. 原电池电解质溶液中的阳离子从负极流向正极, 即从左池穿过质子交换膜进入右池; C. 负极电极反应式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} - 4\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+$; D. 正极电极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$, 由得失电子守恒可得 $\text{O}_2 \sim \text{CH}_3\text{COOH}$, 每消耗标准状况下 2.24 L O_2 (0.1 mol), 理论上生成 0.1 mol CH_3COOH 。

6. C A. 该装置为原电池装置, 故能量转化为化学能转化为电能; B. 根据电池示意图可知, 正极是 N_2 得电子生成 NH_3 , 故电极方程式为 $\text{N}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ = 2\text{NH}_3$; C. 电池工作时 H_2 在负极发生氧化反应; D. 根据电池示意图可知, H_2 在 X 电极上失电子, 经过负载流入 Y 电极, N_2 得到电子。

7. B A. 钒位于元素周期表中第四周期第 V 族, 其价层电子排布式为 $3d^3 4s^2$; B. 原电池工作时, 电子的移动方向为 $\text{B} \rightarrow \text{A}$, 可推出 A 极为正极, B 极为负极。 H^+ 的移动方向应由 B 极经离子交换膜向 A 极移动; C. 充电时 B 极为阴极, 则发生 $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$ 的转化, V^{3+} 被还原; D. 充电时 A 极为阳极, VO^{2+} 失去电子, 被氧化为 VO_2^+ 。

8. C 根据图示, 镍电池 ($\text{MH}_n - \text{Ni}$) 中应该选碱性溶液作电解质溶液, 放电时, 正极: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$, 负极: $\text{MH}_n + n\text{OH}^- - n\text{e}^- = \text{M} + n\text{H}_2\text{O}$, 总反应: $\text{MH}_n + n\text{NiOOH} = \text{M} + n\text{Ni}(\text{OH})_2$, 充电时, 阳极反应: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - \text{e}^- = \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O}$, 阴极反应: $\text{M} + n\text{H}_2\text{O} + n\text{e}^- = \text{MH}_n + n\text{OH}^-$, 总反应: $\text{M} + n\text{Ni}(\text{OH})_2 = \text{MH}_n + n\text{NiOOH}$; 据此分析解答。 A. 放电时, 正极发生还原反应: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$; B. 镍电池中电解液应该为碱性溶液, 可以用 KOH 作电解液; C. 充电时, 电池的负极作阴极, 阴极发生还原反应: $\text{M} + n\text{H}_2\text{O} + n\text{e}^- = \text{MH}_n + n\text{OH}^-$; D. M 为储氢合金, MH_n 为吸附了氢原子的储氢材料, 其氢密度越大, 电池的能量密度越高。

9. A 根据图示的工作原理, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在 N 电极上发生还原反应, 因此 N 为原电池的正极, M 为负极。 A. N 极的反应式 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 8\text{OH}^-$, 即产生 OH^- ; B. 原电池工作时, M 极产生的 H^+ 通过阳离子交换膜迁移到中间极室, 同理 N 极产生的 OH^- 也会进入中间极室, 与正极迁移的 H^+ 反应生成水。因此 NaCl 溶液的浓度降低; C. M 极的反应为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 11\text{H}_2\text{O} - 28\text{e}^- = 6\text{CO}_2 \uparrow + 28\text{H}^+$; D. 原电池工作时溶液中的阴离子向负极移动, 因此 OH^- 从阴离子交换膜的右侧移动至左侧。

10. A A. A 是负极室、C 是正极室; 该装置可实现淡化食盐水, Z 为待淡化食盐水, 说明 Na^+ 能移向 C 室、 Cl^- 能移向 A 室, 所以 E 为阳离子交换膜; B. 该装置能把 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 应在正极通入, Y 为含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 废水; C. 理论上处理 1 mol 的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 转移 6 mol 电子, 所以 B 室有 6 mol Na^+ 、6 mol Cl^- 通过离子交换膜, 同时可脱除 6 mol 的 NaCl; D. C 是正极室, 发生还原反应, C 室的电极反应式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

提升题

11. B 乙醇燃料电池中, 通入乙醇的一极为负极, 电极反应式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} - 12\text{e}^- = 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+$, 通入氧气的一极为

正极,由工作原理图可知,正极发生反应 $\text{HNO}_3 + 3\text{e}^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, $4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3$,二者加合可得 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,则 HNO_3 在正极起催化作用,据此分析解答。

A. 由分析知, HNO_3 在正极起催化作用,作催化剂,则加入 HNO_3 降低了正极反应的活化能;B. 电池工作时正极区的总反应为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,则溶液中氢离子浓度减小, pH 增大;C. 根据得失电子守恒可知, 1 mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 被完全氧化时,转移 12 mol 电子,则有 3 mol O_2 被还原;D. 由分析知,负极反应为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} - 12\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+$ 。

12. C A. a 极为负极, N_2H_4 失去电子,发生氧化反应,电极反应方程式为: $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;B. 原电池中,电子由 a 电极沿导线流向 b 电极;C. b 极发生还原反应,电极反应方程式为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$, pH 不变;D. 当电极 a 上消耗 1 mol N_2H_4 时,转移 4 mol e^- ,根据电子得失数目守恒,则 O_2 得到 4 mol e^- ,则被还原的 O_2 为 1 mol,在标准状况下的体积为 22.4 L。

13. B A. 铅失电子在负极发生氧化反应生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$,电极反应式为 $\text{Pb} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2$;B. a mol O_2 反应则得到 4a mol 电子,所以根据得失电子守恒,理论上可使 Pb 电极增重 $4a \text{ mol} \times 17 \text{ g/mol} = 68a \text{ g}$;C. Pt 电极上 O_2 得电子生成 OH^- ,发生还原反应;D. 铅失电子在负极发生氧化反应生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$,电极反应式为 $\text{Pb} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2$, O_2 在正极 Pt 上得电子生成 OH^- ,电极反应式为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$,总反应为 $2\text{Pb} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Pb}(\text{OH})_2$,消耗水,电解液碱性增强,所以电解液的 pH 逐渐增大。

14. $\text{C}_x(\text{PF}_6)_n + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_x + \text{PF}_6^-$ 正

解析:根据放电时的总反应式可知, AlLi 为负极, $\text{C}_x(\text{PF}_6)_n$ 为正极,充电时将铝-石墨电极与外接电源的正极相连。

15. $2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^- - 6\text{e}^- \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ 阴离子

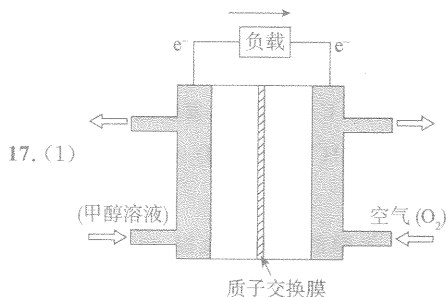
解析:结合原电池的反应式,可知 NH_3 作负极。原电池工作时, OH^- 应向负极区移动,因此装置中的离子交换膜为阴离子交换膜。

16. (1) $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$

(2) 牺牲阳极法 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

解析:(1)结合装置的示意图分析,应选用外加电流法减缓铁的腐蚀,将开关 K 置于 N 处,此时发生的反应为电解饱和食盐水。

(2)当 X 为锌时且开关置于 M 处,铁作为正极被保护,该方法为牺牲阳极保护法,此时发生铁的吸氧腐蚀,铁电极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 。



17. (1)

(2) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 6\text{H}^+$

解析:原电池中电子的移动方向为负极到正极,通入 CH_3OH 的一极为负极,通入空气的一极为正极,因此电子的移动方向为从左向右。

18. m $2\text{H}_2\text{S} - 4\text{e}^- + 2\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

解析:该燃料电池通 O_2 的极为正极,即 n 极为正极,则 H_2S 燃料电池工作时 O^{2-} 向负极,即 m 极迁移,负极上发生氧化反应的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{S} - 4\text{e}^- + 2\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

19. (1) $2\text{Al} + 6\text{C O}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

(2) $6\text{C O}_2 + 6\text{O}_2^- \rightleftharpoons 6\text{O}_2 + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

解析:(2)正极反应中生成 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,且 O_2 作为催化剂,那么 O_2 及其中间产物都应被消去,利用正极反应式减去反应①,即为所求。

焦点 2 电解池原理

基础题

1. D 电解池中,与电源正极相连的电极是阳极,阳极上失去电子发生氧化反应,左侧电极上 CH_3COO^- 转化为 CO_2 和 H^+ ,发生氧化反应,由此推出左侧为阳极,与电源负极相连的电极是阴极,阴极上氧化剂得到电子发生还原反应,右侧 CO_2 和 H^+ 转化为 CH_4 ,为还原反应,右侧为阴极;A. 据分析,左侧电极为阳极,则电源 a 为正极;B. 电化学反应时,电极上电子数守恒,则有左侧 $\text{CH}_3\text{COO}^- \sim 8\text{e}^- \sim 2\text{CO}_2$,右侧有 $\text{CO}_2 \sim 8\text{e}^- \sim \text{CH}_4$,二氧化碳不能零排放;C. 不知道气体是否处于标准状况,则难以计算与 a 相连的电极将产生的 CO_2 的体积;D. 右侧为阴极区, b 电极上发生还原反应,结合图示信息可知,电极反应为: $\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2. C 根据图示的工作原理, O_2 在右侧极室转化为 H_2O_2 ,氧元素的化合价降低,发生还原反应。因此得知,电源的 b 极为负极,右侧极室的电极反应式为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ 。B. 左侧极室的

电极反应式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 3\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$,右侧

极室生成的 OH^- 通过离子交换膜进入左侧极室;D. 根据得失电子守恒可知,当 0.2 mol 糠醛完全反应时,生成 0.2 mol H_2O_2 。

3. C A. 根据原理图可知, NHPI 与 Ni^{3+} 反应生成 PINO, PINO 与苯甲醇反应生成 NHPI ,则 PINO 是中间产物;B. 石墨电极上氢离子得电子生成氢气,则石墨电极做阴极材料;C. 苯甲醇在阴极区域生成苯甲醛,被氧化,发生氧化反应;D. 阳极上 Ni^{2+} 失电子生成 Ni^{3+} ,反应式: $\text{Ni}^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+}$ 。

4. B 氯碱工业为用惰性电极电解氯化钠溶液,由图可知 A 室为阳极室,阳极为氯离子放电生成氯气, B 室为阴极室,阴极为水放电生成氢气和氢氧根, A 室中的钠离子会通过阳离子交换膜进入 B 室,所以 a 为稀氯化钠溶液, b 为氢气,氢氧化钠在阴极产生。A. 由分析可知, a 处得到的是稀氯化钠溶液;B. 因为氯气为酸性气体,所以适当降低阳极电解液的 pH 有利于 Cl_2 逸出;C. 因为氢氧化钙的水溶性是微溶,所以不能用氢氧化钠除去粗盐水中的钙离子;D. 由分析知, b 为氢气,每生成 1 mol 氢气,转移 2 mol 电子,所以若电路中通过 0.2 mol 电子,理论上可在 b 处得到标准状况下 2.24 L 气体。

5. D A. 金属锂会与水反应,不能选用含 Li^+ 的水溶液作电解质;

- B. 锂为负极, 电极 B 为正极, 因此图中 Li^+ 的移动方向是放电时的移动方向; C. 根据题中信息, 电池充电时, 通过催化剂的选择性控制, 只有 Li_2CO_3 发生氧化释放出 CO_2 和 O_2 , 因此充电时阳极发生的反应为 $2\text{Li}_2\text{CO}_3 - 4\text{e}^- = 2\text{CO}_2 \uparrow + 4\text{Li}^+ + \text{O}_2 \uparrow$; D. 根据放电时, 正极反应式: $3\text{CO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{Li}^+ = 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}$, 充电阳极反应: $2\text{Li}_2\text{CO}_3 - 4\text{e}^- = 2\text{CO}_2 \uparrow + 4\text{Li}^+ + \text{O}_2 \uparrow$, 该电池每放、充 4 mol 电子一次, 理论上能固定 1 mol 二氧化碳, 标准状况下体积为 22.4 L。
6. C C. 放电时, 碳纳米管电极为正极, 则充电时碳纳米管电极连接电源的正极; D. 由工作原理可知, 该电池充电时可以释放二氧化碳。
7. C A. 根据电解质“异性相吸”原理, 氢氧根离子向 Ni_2P 电极移动, 说明 Ni_2P 电极为阳极, 与电源正极相连; B. 左侧 CO_2 变为 HCOO^- , 化合价降低, 发生还原反应, 则辛胺在阳极转化为辛腈发生了氧化反应; C. $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 电极为阴极, 阴极可能有氢离子得到电子, 因此可能有副产物 H_2 生成; D. $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 电极为阴极, 根据图中信息, 阴极上发生的反应为 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$ 。
8. B A. 阳极发生氧化反应, 该电极的电极反应式为: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$; B. 适当增大电压, 电解时, 右池为阳极, 阴离子向阳极移动, CrO_4^{2-} 通过阴离子交换膜向阳极移动, 从而 CrO_4^{2-} 能从浆液中分离出; C. 阴极发生还原反应生成氢气, 同时还会得到硫酸钠、氢氧化钠, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可以溶于氢氧化钠, 而 MnO_2 不溶, 氢氧化钠可用于固体混合物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 的分离; D. 电解时, CrO_4^{2-} 通过阴离子交换膜向阳极移动, 从而实现与浆液的分离。
9. D A. 阴极反应为: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 阴极区溶液 pH 增大; B. Na^+ 从阳极穿过阳离子交换膜向阴极移动; C. 当原电池中发生的反应达平衡时, 原电池装置不再放电, 该电解装置将停止工作; D. 由分析可知, 阳极电极反应式: $4\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{HCO}_3^- + \text{O}_2 \uparrow$ 。
10. B A. 甘油在 a 电极转化为甘油醛, 发生氧化反应, 则 a 电极为电解池的阳极, 与电源的正极相连。由此可知, b 电极与电源的负极相连; B. a 极为阳极, 电极反应式为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 - 2\text{e}^- = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{H}^+$, 生成的 H^+ 与 CO_3^{2-} 发生反应, 随着反应的进行 a 极附近的 pH 逐渐减小; C. 电解池工作时, 阴离子向阳极区移动, 即穿过交换膜后移向 a 电极处; D. CO_2 、 H_2O 在 b 电极处转化为 CO 、 H_2 。b 电极为阴极, 此处发生还原反应。

提升题

11. B 依据总反应可知, $\text{Sn}-\text{Cu}-\text{C}$ 复合电极是负极。A. $\text{Sn}-\text{Cu}-\text{C}$ 复合电极材料中镶嵌有 Li, Li 极容易与电解质溶液中的水发生反应, 因此电解质溶液不能选用 Li_2SO_4 溶液; C. 选项中给出的反应式, 是原电池工作时正极 N 发生的反应; D. 原电池放电时, 转移 0.1 mol e^- 时, 会有 0.1 mol Li^+ 转移到 N 极, 此时增重 0.7 g。
12. C A. 由图知, 电解池中右侧电极上发生失电子的反应, 作阳极, 故 b 为电源正极, a 为电源负极; B. 阴极的电极反应为: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$, 阳极区的反应: $\text{Mn}^{2+} - \text{e}^- = \text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{FeS} + 9\text{Mn}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$= 9\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}^+ + \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$, 转移 2 mol 电子时, 阴极区消耗 2 mol 氢离子, 同时有 2 mol 氢离子由阳极区通过离子交换膜进入阴极区, 故阴极区溶液的 pH 值不变; C. Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 之间转化起到硫化亚铁和电极之间传递电子的作用, 可加快电子转移; D. 由电极反应可知, 导线中通过 4.5 mol 电子时, 有 44 g 硫化亚铁参加反应, 同时有 4.5 mol 氢离子移到阴极区, 故阳极区溶液质量增加 39.5 g。

13. C A. 由已知可得, 电解装置通电后石墨电极 II 上有 O_2 生成, 电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, 发生氧化反应, 石墨电极 II 与电源正极相连, 即 b 为电源的正极, a 是电源的负极; B. 由于发生电极反应 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, 生成 H^+ , 通电一段时间后, 向石墨电极 II 附近滴加石蕊试液, 出现红色; C. 石墨电极 I 上发生的电极反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, $c(\text{Cu}^{2+})$ 变小, CuCl_2 溶液浓度应变小; D. Fe_2O_3 溶解, 反应的离子方程式为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$, 0.01 mol Fe_2O_3 完全溶解时, 消耗 H^+ 的物质的量 $n(\text{H}^+) = 0.06$ mol, 由 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 可得关系式 $\text{O}_2 \sim 4\text{H}^+$, $n(\text{O}_2) = \frac{0.06 \text{ mol}}{4} = 0.015$ mol, $V(\text{O}_2) = 0.015 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 0.336 \text{ L} = 336 \text{ mL}$ 。
14. A A. 连接 K_1 时, 电极 1 为阴极。电解水在阴极产生的气体为 H_2 , 电极 1 处的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 电极 1 附近溶液的 pH 应升高; D. K_1 闭合时, 电极 3 为阳极, 电极反应式为 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - \text{e}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{NiOOH}$ 。 K_2 闭合时, 电极 3 为阴极, 电极反应式为 $\text{H}_2\text{O} + \text{NiOOH} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$, 即存在 OH^- 的生成与消耗。
15. B 从装置图可知, 若想在产品室中得到 $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 则 H_2PO_4^- 从原料室进入产品室, 因此 M 极用 Co 做阳极, 则 m 极为正极, n 为负极, 膜 a 为阳离子交换膜, 膜 b 为阴离子交换膜。B. 由于是碱性甲烷燃料电池, 因此 n 极的反应为 $\text{CH}_4 + 10\text{OH}^- - 8\text{e}^- = 7\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$; C. N 极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$, 一段时间后 N 极区 pH 增大; D. 原料室中的 Na^+ 通过膜 c 进入阴极室, 因此膜 c 为阳离子交换膜。
16. B A. 根据总反应可知, Zn 所在电极为负极, 即放电时, 含有锌膜的碳纳米管纤维做电池负极; B. 由总反应分析可知, 充电时, 阴极的电极反应式为 $\frac{1}{6}[\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}] + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{Zn} + \frac{1}{6}\text{ZnSO}_4 + \frac{x}{6}\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ 。
17. D 根据实验目的, Ni^{2+} 在 Y 电极处得电子转化为 Ni, 则 Y 电极为阴极, B 电极为负极。A. 由上述分析可知, Y 电极的反应式为 $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$; B. 随着反应的进行, a 区的 Na^+ 通过阳离子膜进入 b 区, c 区的 Cl^- 通过阴离子膜进入 b 区。b 区的 NaCl 溶液的物质的量浓度会增大; C. Li 与水发生反应, 因此该二次电池的电解液不能使用 LiCl 的水溶液; D. 该原电池充电时, B 极此时为阴极, 发生还原反应。
18. $\text{SO}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ 3.01×10^{24}

解析: 阳极发生氧化反应, SO_2 在阳极被氧化为 SO_4^{2-} , 根据得失电

子守恒和原子守恒配平电极方程式为： $\text{SO}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ ；NO在阴极被还原成 NH_4^+ ，转移5个电子，标准状况下22.4 L NO的物质的量为1 mol，故完全反应时，转移电子数为 $5 \times 6.02 \times 10^{23} = 3.01 \times 10^{24}$ 。



解析：由图可知，甲醇发生氧化反应生成甲酸，因此甲醇所在电极为阳极，阳极的电极反应式为 $\text{CH}_3\text{OH} - 4\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + 4\text{H}^+$ ；阴极为 CO_2 得电子生成甲酸，阴极的电极反应式为 $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{HCOOH}$ ，则总反应为： $2\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 3\text{HCOOH}$ 。



解析：(1)由图可知，海绵Ni上 Ni^{2+} 发生失电子的氧化反应生成 Ni^{3+} ，则海绵Ni为阳极。

(2)阳极上 $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+}$ ，N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)基本不变，阴极上生成 H_2 ，则整个电解过程中 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、NHPI、PINO总量不变，只有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的消耗、 CH_3CHO 和 H_2 的生成，总反应为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{通电}} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \uparrow$ 。

专题十五 钠、镁、铝及其化合物

焦点1 钠及其化合物

基础题

1. D A. 钠沉入液氨中，表明钠的密度大于液氨；B. 液氨中没有可以导电的离子，而钠投入液氨中生成蓝色的溶剂合电子，能导电，说明导电能力增强；D. Na由0价变为+1价，故Na失去 e^- ，因此0.1 mol Na参加反应，失去0.1 mol e^- 。

2. B X、Y、Z、W四种物质均含有钠元素，由图可知，Y应为NaOH，则X可为Na、 Na_2O_2 、 Na_2O 等，NaOH与二氧化碳反应生成的Z为 Na_2CO_3 ，W为 NaHCO_3 。A. Na、 Na_2O_2 、 Na_2O 都可与水反应生成NaOH；B. Y为NaOH、Z为 Na_2CO_3 、W为 NaHCO_3 ，NaOH和 NaHCO_3 反应生成 Na_2CO_3 和水， NaHCO_3 分解生成 Na_2CO_3 ，则反应不同；C. Z→Y可用 Na_2CO_3 与氢氧化钙反应生成碳酸钠和氢氧化钙，反应的离子方程式为 $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 \downarrow$ ；D. 若X为Na，可用电解法制备，一般用NaCl，电解方程式为 $2\text{NaCl}(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。

3. B A. H_2S 为弱电解质，在离子方程式中应写化学式；C. 正确的化学方程式为 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow$ ；D. CuSO_4 溶液中加入过量的氨水，正确的离子方程式为 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

4. C “侯氏制碱法”制取 NaHCO_3 的原理是在饱和食盐水中通入氨气和二氧化碳，从而得到 NaHCO_3 ，在这一实验过程中，由于 CO_2 在水中的溶解度较小，而 NH_3 的溶解度较大，为防止倒吸，b管通 CO_2 ，a管通 NH_3 ，由于 CO_2 在饱和NaCl溶液中溶解度很小，应先

通入 NH_3 将溶液调为碱性，有利于 CO_2 吸收，所以要在食盐水中先通 NH_3 然后再通 CO_2 ，在这个实验中的尾气主要是 CO_2 和 NH_3 ，其中 NH_3 对环境影响较大，要吸收，因 NH_3 是碱性气体，所以在c装置中要装酸性物质，故C正确，A、B、D错误。

5. C A. NH_4Cl 受热分解生成的 NH_3 和 HCl 在试管口遇冷又生成 NH_4Cl 固体；B. 应该从右侧长导管通入 CO_2 气体；C. 用过滤的方法从溶液中分离 NaHCO_3 固体；D. NaHCO_3 受热易分解，不能用该装置干燥。

6. B A. 向母液中加入食盐可增大 Cl^- 的浓度，使 NH_4Cl 更多地析出；B. 向母液中通氨气可增大 NH_4^+ 的浓度，使 NH_4Cl 更多地析出和使 NaHCO_3 转化为 Na_2CO_3 ，从母液中经过循环I进入沉淀池的主要是 Na_2CO_3 、 NH_4Cl 和氨水；C. 沉淀池中发生的化学反应的方程式为 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3 \downarrow$ ；D. 循环I是将未反应的氯化钠返回沉淀池中使原料氯化钠的利用率大大提升，循环II的目的是生成的二氧化碳通入沉淀池继续反应生成碳酸氢钠，二氧化碳利用率大大提升。

7. D A. 对混合物充分加热，只有 NaHCO_3 受热分解，由差量法可计算 NaHCO_3 的质量，然后可计算 Na_2CO_3 的质量分数；B. 蒸干反应后的溶液得到的b g固体为NaCl，依据混合物的质量为a g以及NaCl的质量，可求出混合物中 Na^+ 的物质的量，与a g联立方程即可求出碳酸钠的质量分数；C. Na_2CO_3 与 NaHCO_3 均可与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应，最后得到的b g固体为 BaCO_3 ，可以计算出 Na_2CO_3 的质量分数；D. 混合物与足量稀硫酸充分反应后生成 CO_2 。但逸出的气体中混有水蒸气，即碱石灰增加的质量是 CO_2 与水蒸气的质量，不能确定混合物中各成分的含量。

提升题

8. C A. Q中 Na_2O_2 与稀硫酸反应的离子方程式为 $4\text{H}^+ + 2\text{Na}_2\text{O}_2 = 4\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ ；B. 关闭 K_1 、 K_2 打开 K_3 时，反应产生的 O_2 、 CO_2 使气球变大，将左侧广口瓶中气体排出，使右侧广口瓶部分水进入量筒I中，因此量筒I中水的体积即为产生 O_2 、 CO_2 的总体积。反应停止，打开 K_2 ，再缓缓打开 K_1 ，广口瓶内外相通，气球Q慢慢减小，混合气体通过碱石灰后 CO_2 被吸收，最后量筒II收集到的气体为 O_2 。综上分析可知，为准确测量气体的体积，在打开 K_1 前，应先打开 K_2 关闭 K_3 ；C. 若没有导管a，由于气压不相通，稀硫酸不易滴落，而且滴落的稀硫酸也计为气体体积，导致测量气体的体积偏大；D. 由于题目中未指明气体所处的状态，因此无法计算。

9. I. (1)能 (2)> <

(3)密度约为1.1 g/mL 20%的盐酸(20℃) (4)ac

II. ①恒压作用(便于液体顺利流下。再答出减少测量气体体积的误差更好)

②保持AB两管液面相平 读数时视线与液面相平

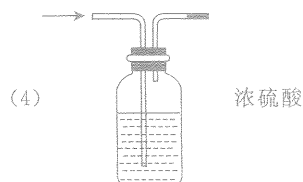
解析：(2) Na_2CO_3 溶于水放热， $T_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 20^\circ\text{C}$ ； NaHCO_3 溶于水吸热， $T_1(\text{NaHCO}_3) < 20^\circ\text{C}$ ；(3)盐酸稀释放热，所以乙同学认为应该增加一个实验：向盛有10 mL水(20℃)的烧杯中加入10 mL密度约为1.1 g/mL 20%的盐酸(20℃)搅拌，测量温度为22℃，作

对比;(4)a.向盛有 10 mL 水(20 ℃)的烧杯中加入 10 mL 密度约为 1.1 g/mL 20% 的盐酸(20 ℃)搅拌,测量温度为 22 ℃; $T_3(\text{NaHCO}_3)=20.8\text{ }^\circ\text{C}$,可知 NaHCO_3 与盐酸的反应是吸热反应;b.碳酸钠中加盐酸后溶液的温度大于 NaHCO_3 中加盐酸后溶液的温度,能用稀盐酸鉴别 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 固体;(6)为使测得的气体体积准确,测量气体体积时应注意:使体系恢复到室温、保持 AB 两管液面相平;读数时视线与液面相平。

10. (1)氯化铵 $\text{H} \quad \text{O} \quad \text{C} \quad \text{O}$

(2) $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ 过滤

(3)确保 CO_2 被充分吸收 NaOH 溶液



(5) $\frac{106(m_2 - m_1)}{44n} \times 100\%$ 偏高

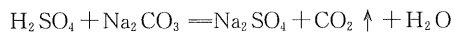
解析:(1)根据流程中到 C 进入的物质是食盐和氨气进行判断,C 物质的名称是氯化铵。由侯式制碱法在制碳酸钠的最后一步进行加热分解产生的物质是碳酸钠、二氧化碳和水进行判断可知 B 是二氧化碳,电子式为: $\text{O} \quad \text{C} \quad \text{O}$;

(2) NH_3 、二氧化碳与氯化钠溶液反应的化学方程式为: $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$,操作 X 是分离碳酸氢钠和氯化铵,根据产物的性质,利用过滤的方法进行分离;

(3)实验进行到操作④时,要缓缓鼓入空气,鼓入空气的作用是:确保 CO_2 被充分吸收,确保测定碳酸钠的质量更准确。而空气中含有二氧化碳,确保碱石灰吸收的都是样品中碳酸钠释放出来的二氧化碳,故空气中的二氧化碳需要进行除去,故先通入氢氧化钠溶液中,A 为 NaOH 溶液;

(4)装置 B 产生的气体二氧化碳含有水蒸气,故为减少误差,在 B 与 D 之间必须添加一装置 C,目的是除去二氧化碳中的水蒸气,选用浓硫酸,装置选用试剂瓶,导管应长进短出。

(5)根据反应前后 D 装置的质量差 $m_2 - m_1$ 即是碳酸钠反应生成的二氧化碳的质量,根据反应方程式中碳酸钠和二氧化碳的关系,设碳酸钠的质量为 x ,进行计算:



$$\begin{array}{ccc} 106 \text{ g} & & 44 \text{ g} \\ x & & (m_2 - m_1) \text{ g} \end{array}$$

$$\frac{106 \text{ g}}{x} = \frac{44 \text{ g}}{(m_2 - m_1) \text{ g}}, x = \frac{106 \times (m_2 - m_1)}{44} \text{ g}, \text{因为纯碱有 } n \text{ g 故碳}$$

酸钠的质量分数为: $\frac{106(m_2 - m_1)}{44n} \times 100\%$;如果缺少 E 装置,右侧空气中的二氧化碳和水会进入 D 装置,导致质量增加,结果会偏高。

11. (1)除去海藻等有机杂质,并使其颗粒变小

(2)D (3)过滤

(4) BaCl_2 溶液 SO_4^{2-} Na_2CO_3 溶液 Ba^{2+} 和 Ca^{2+}

(5)① $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} \uparrow$ ②平衡漏斗与烧瓶内压强,使液体顺利滴下 ③蒸馏烧瓶 ④吸收尾气(防止污染空气)

(6)使 SO_4^{2-} 完全沉淀 偏高

解析:(1)焙炒海盐可以除去海藻等有机杂质,并使其颗粒变小,加速溶解。

(2)明矾、硫酸铁、硫酸铝、氯化铁都可以水解净水,但是铝离子,硫酸根离子对身体有害,所以氯化铁净水最佳。

(3)根据分析可知操作 X 为过滤。

(4)根据步骤 1 可知,加入氢氧化钠溶液除去了 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} ,还需要除去 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} ,步骤 2 加入过量的 BaCl_2 溶液可除去 SO_4^{2-} ,步骤 3 加入 Na_2CO_3 溶液除去 Ca^{2+} 和过量的 Ba^{2+} 。

(5)①可用氯化钠与浓硫酸共热制取 HCl 且产物硫酸钠为正盐,其化学方程式为: $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} \uparrow$ 。

②仪器 1 侧面导管可以平衡压强,使液体顺利滴下。

③仪器 2 的名称为蒸馏烧瓶。

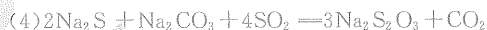
④盛放 NaOH 溶液的烧杯的用途是吸收尾气(防止污染空气);

(6)步骤①加入 BaCl_2 溶液,目的是使 SO_4^{2-} 完全沉淀,若某次滴定, FeSO_4 溶液不小心溅出 2 滴,溶质的质量减小,计算得到的 SO_4^{2-} 的含量偏高。

12. (1)分液漏斗 防倒吸

(2)蒸发浓缩 氢氧化钠溶液

(3)稀盐酸 沉淀部分溶解,并有刺激性气味的气体产生



(5)85.2%

解析:由题中实验步骤可知,A 装置制备二氧化硫,C 装置用于制备硫代硫酸钠,B 和 D 用于防止倒吸,E 用于吸收尾气,防止有毒气体污染空气。

(3)检验产品中是否含有 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 ,因为亚硫酸钡和硫酸钡都不溶于水,而硫代硫酸钡可溶于水,所以根据所提供的试剂,可以设计以下实验方案:取适量产品配成稀溶液,滴加足量 BaCl_2 溶液,有白色沉淀生成,向沉淀中滴加足量的稀盐酸,若沉淀部分溶解,并有刺激性气味的气体产生,则可以确定产品中含有 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 。

(5)称取样品 29.10 g,配成 500 mL 溶液,取出 250 mL 向其中加入足量稀硫酸,充分反应,静置、过滤、洗涤、干燥、称量得沉淀 1.60 g,由反应的化学方程式 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 可知, $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(\text{S}) = \frac{1.60 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 0.05 \text{ mol}$,则样品中硫代硫酸钠晶体的百分含量为 $\frac{0.05 \text{ mol} \times 248 \text{ g/mol} \times \frac{500 \text{ mL}}{250 \text{ mL}}}{29.10 \text{ g}} \times 100\% = 85.2\%$ 。

13. (1) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CO}_2 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3 \downarrow$

(2)将分液漏斗上部的玻璃塞打开

(3)efb 可增大与二氧化碳的接触面积,从而提高产率

(4)①浓硫酸 0.53 ② i. NaCl 粉末 ii. 加热浓缩 冷却结晶

(5)滤液 M 即食盐水、气体 Z 即 CO_2

(6)偏高

解析:(4)①根据 $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$,将固体 NaHCO_3 加热充分,产生的气体为 CO_2 、 H_2O ,通过足量浓硫酸吸收水分, CO_2 通过足量的 Na_2O_2 , Na_2O_2 增重 0.14 g,由差量法计算可得 CO_2 的质量为 0.22 g,由关系式 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \sim \text{CO}_2$ 可得产品 Na_2CO_3 的质量为 0.53 g。② i. 为使 NH_4Cl 沉淀从母液中充分析出,应加入 NaCl 粉末使平衡向右移动。ii. 根据 NaCl 和 NH_4Cl 的溶解度曲线可知, NH_4Cl 的溶解度受温度影响较大,而 NaCl 的溶解度受温度影响不大,要使 NH_4Cl 沉淀充分析出并分离,需采取的操作为加热浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥。

(5)若 NaHCO_3 吸收了一定量水分,用其标定盐酸浓度时,消耗 NaHCO_3 溶液的体积增大,测得未知浓度盐酸的浓度偏高。

14. (1)①分液漏斗 平衡气压,使氨水能顺利滴下 ②防止溶液倒吸 ③ $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ④饱和 NaHCO_3 溶液

(2)烧杯、玻璃棒、漏斗 (3) Na_2SO_4 (4)96.0%

(5) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_4 + \text{NaHCO}_3$

解析:由实验装置可知“一次反应”中 A 装置是用浓氨水和碱石灰作用制备氨气,通入 B 装置中导管插入到 CCl_4 溶液中可以防止倒吸,装置 D 为实验制备 CO_2 的装置,反应为: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$,装置 C 则是装有饱和 NaHCO_3 溶液的洗气瓶,用于除去 CO_2 中的 HCl ,装置 B 为反应装置,反应方程式为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{NaHCO}_3 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,然后过滤分离出硫酸铵溶液,进入“二次反应”室,硫酸铵溶液与过量的硫酸钠反应生成溶解度比较小的复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,然后对复盐进行煅烧,反应方程式为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{煅烧}} 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,”一次反应”和“煅烧”均产生含有 NH_3 的尾气,由该流程的闭路循环绿色特点可知,应用硫酸钠溶液吸收,计算中多次测量求平均值时,应将明显误差的第 2 组数据舍去再进行计算。

(1)①装置 A 中盛装浓氨水的仪器名称为分液漏斗;橡皮管 a 的作用是平衡气压,使氨水能顺利滴加;② NH_3 和 CO_2 不溶于 CCl_4 ,装置 B 中加入 CCl_4 的目的是防止溶液倒吸;③装置 D 中盐酸与碳酸钙反应生成二氧化碳和水,发生的离子方程式是 $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$;④分析可知,装置 C 是除去 CO_2 中混有的 HCl ,应选用饱和 NaHCO_3 溶液;(2)分离该复盐(沉淀)与溶液的操作是过滤,需要的玻璃仪器为烧杯、玻璃棒、漏斗;(3)依据该流程的闭路循环绿色特点可知,使用 Na_2SO_4 溶液吸收尾气;(4)舍去偏差较大的第 2 组数据,平均使用 NaOH 标准溶液 20 mL,所得产品硫酸氢钠的纯度 $= \frac{120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 20 \text{ mL} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-3}}{12.5 \text{ g} \times \frac{20 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}}} \times 100\% = 96.0\%$;(5)由流程图知,该流程总反应的化学方程式为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_4 + \text{NaHCO}_3$ 。

焦点 2 镁、铝及其化合物

基础题

1. D A. 摩尔质量的单位是 g/mol ; B. AlN 中 Al 为 +3 价,则 N 为一 3 价; C. 该反应中 C 是还原剂, N_2 为氧化剂。
2. B A. 钢铁吸氧腐蚀中的正极反应: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$; C. 使 pH 试纸显蓝色的溶液显碱性,含大量 OH^- , OH^- 与 Mg^{2+} 、 HSO_3^- 都不能大量共存; D. $\frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = 0.1 \text{ mol/L}$ 的溶液为酸性溶液,含大量的 H^+ , H^+ 与 HCO_3^- 不能大量共存。
3. D A. 氢化钙中的氢元素为一 1 价,与水反应时氢元素化合价升高,被氧化; B. 装置②、③的作用分别是除氢气中的氯化氢、干燥氢气,装置②、③中盛放的试剂依次是 NaOH 溶液、浓硫酸; C. 点燃装置④中的酒精灯之前,应先通入一段时间的 H_2 排除装置中的空气; D. 无水氯化钙可吸收空气中的水蒸气,防止 CaH_2 与水蒸气发生反应,无水氯化钙也可以用碱石灰来代替。

提升题

4. A 加入过量稀硫酸无明显变化,说明无 CO_3^{2-} 、 AlO_2^- ; 加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 有气体,说明有 Fe^{2+} 存在且被氧化,气体为 NO ,沉淀 A 为硫酸钡;加入 NaOH 有气体产生,说明存在 NH_4^+ ,气体为氨气,沉淀 B 为红褐色氢氧化铁沉淀;通入少量 CO_2 产生沉淀,证明与 OH^- 、 Ba^{2+} 反应,沉淀 C 为碳酸钡,不能说明存在 Al^{3+} 。因为存在的离子浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,从电荷的角度出发,只能含有 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 才能保证电荷守恒, K^+ 、 Al^{3+} 不存在。A. 据以上分析知道,溶液含有 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} ; B. 加入硝酸钡有气体,说明有 Fe^{2+} 存在且被氧化成 Fe^{3+} ,则滤液 X 中含有的阳离子有 Fe^{3+} ,无 Fe^{2+} ; C. C 的成分是碳酸钡; D. 溶液中一定含有 Cl^- 不含有 Al^{3+} 。

5. (1) N_2H_4 (2) $\text{Na}^+ [:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:]^-$

(3) 哑铃

(4) $\text{AlN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NH}_3 \uparrow$

(5) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$

(6) $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

(7) $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{TiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{石墨},\text{s}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{TiC}(\text{s})$

$\Delta H = -1052 \text{ kJ/mol}$

6. (1) $7\text{H}_2 + 2\text{NH}_4\text{ReO}_4 \xrightarrow{\text{高温}} 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + 2\text{Re}$

(2) ① 7 ② $\text{Si} > \text{Mg} > \text{Al}$ ③ 正四面体形

(3) 高 二者均为共价晶体,但 $r(\text{Si}) > r(\text{C})$, $\text{Si}-\text{C}$ 键能更大

(4) ① $3\text{d}^5 4\text{s}^2$ ② 12 ③ $\sqrt[3]{\frac{256}{\rho N_A}} \times 10^7$

解析:(2)①原子核外电子空间运动状态的数目,就是原子轨道的数目,据此可知,基态铝原子的核外电子空间运动状态有 7 种。②同周期元素从左向右元素的第一电离能逐渐增大(第 II A 族、第 V A 族反常),因此,第一电离能由大到小的顺序为 $\text{Si} > \text{Mg} > \text{Al}$ 。③ AlCl_4^- 中心原子价层电子对数 $= 4 + \frac{1+3-4}{2} = 4$,且无孤电子

对,因此, AlCl_4^- 空间构型为正四面体形。

(4)①Ni的质子数为28,其核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$ 。②根据晶胞结构可知,Zn在顶点,Ni在面心,以Zn为中心在四个晶胞的面心有4个Ni,考虑三维空间,则与Zn原子距离最近且相等的Ni原子有 $4 \times 3 = 12$ 个。③由均摊法可知,氮原子的个数为1;镍原子位于晶胞的面心上,个数为3;锌原子位于晶胞的顶点,个数为1。

设晶胞的边长为 a ,根据 $NM = \rho V N_A$ 可得 $a^3 = \frac{256}{\rho N_A} \text{ cm}^3$,则 $a =$

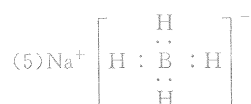
$$\sqrt[3]{\frac{256}{\rho N_A}} \times 10^7 \text{ nm}。$$

7. (1)第二周期 第ⅢA族 1:4



(3) SiO_2 和 CaSO_4

(4)将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 使 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 形成氢氧化物而除去



(6)ac

解析:将铁硼矿粉用硫酸酸浸,浸出 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等,其中 SiO_2 不溶于硫酸作为浸渣被过滤出, CaSO_4 微溶也被过滤出,进一步净化除杂,将 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} ,再加入弱碱性物质沉淀 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ,分别形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,过滤分离滤渣和滤液,此时滤液中主要含有 H_3BO_3 和 Mg^{2+} ,冷却结晶得到 H_3BO_3 晶体和含镁盐的母液,制得粗硼酸。

(1)设 ^{10}B 和 ^{11}B 的物质的量分别为 x 、 y ,硼元素的近似相对原子质量为10.8,则 $\frac{10x+11y}{x+y}=10.8$,两种同位素原子的原子个数之比为1:4;

(6)a. 硼酸中B原子属于缺电子原子,在水溶液中可以结合水电离出的 OH^- , $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$ 显酸性,所以为一元酸;b. 硼酸在水溶液中可以结合水电离出的 OH^- ,破坏水的电离平衡而使溶液显酸性,促进水的电离;c. 硼酸和过量NaOH溶液反应的方程式为 $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ 。

专题十六 铁及其化合物

基础题

1. B A. 氯气与水反应生成的 HClO ,次氯酸具有强氧化性,漂白了湿润的有色布条,与氧化还原反应有关;B. 铁离子水解生成氢氧化铁胶体,该过程中没有化合价变化,与氧化还原反应无关;C. 酸性高锰酸钾溶液具有强氧化性,能够氧化乙烯,紫色酸性 KMnO_4 溶液通入乙烯气体后褪色,二者发生了氧化还原反应;D. 浅黄色 Na_2O_2 固体与空气中二氧化碳反应生成碳酸钠和氧气,则过氧化钠露置于空气中逐渐变为白色,属于氧化还原反应。

2. B A. 酸浸后的溶液滴入 KSCN 溶液未变红色,这说明溶液中不含有 Fe^{3+} 。但这不代表废铁屑中不含有+3价的铁元素。如果+3价的铁元素较少,在酸浸过程中会被Fe还原为 Fe^{2+} ;C. 硫酸亚铁晶体可溶于水;D. 不直接蒸发结晶的原因是:防止 FeSO_4 被氧

化、防止硫酸亚铁晶体失去结晶水。

3. C A. 利用稀硫酸与Fe反应生成 FeSO_4 ,过量的铁屑可防止 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ;C. FeSO_4 和 NaHCO_3 反应的离子方程式 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{FeCO}_3 \downarrow$ 。反应过程中生成 CO_2 ,止水夹不能关闭;D. 利用过滤操作,从得到的浊液分离出 FeCO_3 。

4. C A. 根据反应流程以及最终的实验目的分析,可知b试剂为稀盐酸;B. 操作I、操作II为过滤操作,操作III为蒸发结晶。三者使用的实验仪器并不相同;D. Fe^{2+} 、 Cl^- 都可以被高锰酸钾溶液氧化,用酸性 KMnO_4 溶液不能检验溶液W中是否还有 Fe^{2+} 。

5. D A. 试管b中的反应为 $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$;B. 平衡常数只与温度有关;C. 试管b溶液颜色较a中的浅,是由于Fe与 Fe^{3+} 反应, $c(\text{Fe}^{3+})$ 减小,平衡逆向移动。

6. D A. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 使溶液呈浅紫色, Fe^{3+} 易水解, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液呈黄色可能是由 Fe^{3+} 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 使溶液呈黄色;B. 向溶液III中加入足量的 KSCN 固体, $c(\text{SCN}^-)$ 增大,使 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}(\text{aq}) + 6\text{F}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-}(\text{aq}) + 6\text{SCN}^-(\text{aq})$ 平衡逆向移动,溶液可能再次变为红色;C. 先向溶液中加入足量NaF溶液,再加 KSCN 溶液,若溶液呈蓝色,则说明含有 Co^{2+} ,反之溶液中不存在 Co^{2+} ;D. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入稀盐酸形成黄色的 $[\text{FeCl}_4]^-$,观察不到 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的颜色。

提升题

7. (1)①第四周期第Ⅷ族 ② $3d^6 4s^2$ ③还原性 (2)①隔绝氧气,防止 FeSO_4 被氧化而变质 ②I. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$

II. 氯化钡 III. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 有特征蓝色沉淀产生

IV. 硫氰化钾 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$

(3)① $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$ ② $\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$

③铁 盐酸

解析:(1)③铁单质和+2价铁的化合物均不是铁的最高价态,化合价都能升高,发生氧化反应,作为还原剂。(3)②蚀刻液再生反应为 FeCl_2 溶液与通入的氯气反应生成 FeCl_3 。

8. (1)可燃性有机物

(2) $2\text{NaOH} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

(3)漏斗

(4) $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$

(5)蒸发浓缩

(6)D 1:2

解析:(6)①确定绿矾未全部被氧化,即检验现有物质中是否含有 Fe^{2+} 。此时可滴入铁氰化钾溶液,观察是否有特征性蓝色沉淀生成。②加入 BaCl_2 溶液后有沉淀生成,该沉淀为 BaSO_4 。则 $n(\text{BaSO}_4) = n(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{9.32 \text{ g}}{233 \text{ g/mol}} = 0.04 \text{ mol}$ 。通入 Cl_2 时,发生反应: $\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$,将数值代入后,得 $n(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol}$ 。最后依据溶液电荷守恒 $2n(\text{Fe}^{2+}) + 3n(\text{Fe}^{3+}) = 2n(\text{SO}_4^{2-})$,求出 $n(\text{Fe}^{3+}) = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$, $\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{Fe}^{3+})} = \frac{1}{2}$ 。

9. (1) $3\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(2)①排空装置内空气、使反应产生的气体全部进入后续装置 ②

CO₂ CO ③先熄灭装置 A、E 的酒精灯,冷却后停止通入氮气

④取少许固体粉末于试管中,加稀硫酸溶解,滴入 1~2 滴 KSCN 溶液,溶液变红色,证明含有 Fe₂O₃

(3)①粉红色出现,且 30 s 内不褪色 ②10%

解析:(1)光解反应的化学方程式为 $2K_3[Fe(C_2O_4)_3] \xrightarrow{\text{光照}} 2FeC_2O_4 + 3K_2C_2O_4 + 2CO_2 \uparrow$,反应后有草酸亚铁产生,所以显色反应的化学方程式为 $3FeC_2O_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 3K_2C_2O_4$;

(2)①装置中的空气在高温下能氧化金属铜,能影响 E 中的反应,所以反应前通入氮气的目的是隔绝空气排尽装置中的空气、使反应产生的气体全部进入后续装置;

②实验中观察到装置 B、F 中澄清石灰水均变浑浊,说明反应中一定产生二氧化碳。装置 E 中固体变为红色,说明氧化铜被还原为铜,即有还原性气体 CO 生成,由此判断热分解产物中一定含有 CO₂、CO;

③为防止倒吸,必须保证装置中保持一定的压力,所以停止实验时应进行的操作是先熄灭装置 A、E 的酒精灯,冷却后停止通入氮气即可;

④要检验 Fe₂O₃ 存在首先要转化为可溶性铁盐,因此方法是取少许固体粉末于试管中,加稀硫酸溶解,滴入 1~2 滴 KSCN 溶液,溶液变红色,证明含有 Fe₂O₃;

(3)①高锰酸钾与草酸根离子发生氧化还原反应,而滴定终点的现象是粉红色出现,且 30 s 内不褪色;

②锌把 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺,酸性高锰酸钾溶液又把 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺。反应中消耗高锰酸钾 $0.3 \text{ mol/L} \times 0.02 \text{ L} = 0.006 \text{ mol}$,Mn 元素化合价从 +7 价降低到 +2 价,所以根据电子得失守恒可知 Fe³⁺ 的物质的量是 $0.006 \text{ mol} \times 5 = 0.03 \text{ mol}$,则该晶体中铁的质量分数为 $\frac{0.03 \text{ mol} \times 56 \text{ g/mol}}{16.80 \text{ g}} \times 100\% = 10\%$ 。

10. (1) 除去废铁屑表面的油污

(2) 检验装置的气密性 液封(或防止空气进入 b 中氧化产物)

(3) 关闭 K₂, 打开 K₃ 打开 K₂, 关闭 K₃

(4) c 取最后一次洗涤液于试管,(先加入足量稀盐酸)加入 BaCl₂ 溶液,振荡,如果溶液中没有白色沉淀说明洗涤干净

(5)①滴入最后半滴 KMnO₄ 溶液,溶液变为浅紫色(或紫红色),且半分钟内不变色 ②2

解析:关闭 K₂, 打开 K₃、K₁, 向锥形瓶内滴入稀硫酸,铁与稀硫酸反应生成硫酸亚铁和氢气,用氢气排出 b 中的空气,关闭 K₃, 打开 K₂, a 中压强增大,硫酸亚铁被压入 b 中与草酸反应生成草酸亚铁沉淀。

(1) Na₂CO₃ 溶液呈碱性,热的碳酸钠溶液可以洗涤油污,将废铁屑在 5% 的 Na₂CO₃ 溶液中加热并用蒸馏水洗涤干净,Na₂CO₃ 溶液的作用是除去废铁屑表面的油污。

(2) 为防止装置漏气,组装好装置添加试剂前,首先需要检验装置的气密性;草酸亚铁具有强还原性,实验过程中装置 c 的作用是液封(或防止空气进入 b 中氧化产物)。

(3) 在相应装置添加试剂后,需要让 a 瓶中反应先进行一段时间以排出空气,进行的操作是打开 K₁, 将一定量稀硫酸加入 a 瓶后关闭 K₁, 同时还要进行的操作是关闭 K₂, 打开 K₃, 一段时间后,关闭 K₃, 打开 K₂, 将 a 装置中的硫酸亚铁溶液导入装置 b 中。

(4) b 中生成的沉淀是草酸亚铁,草酸亚铁在热水中的溶解度较小,为减小草酸亚铁损失,洗涤时最好用热水,故选 c;若洗涤液中不含硫酸根离子,说明沉淀,洗涤干净,具体操作是:取最后一次洗涤液于试管,(先加入足量稀盐酸)加入 BaCl₂ 溶液振荡,如果溶液中没有白色沉淀,说明洗涤干净。

(5)①达到滴定终点时,滴入的最后半滴高锰酸钾有剩余,滴定终点的依据为滴入最后半滴 KMnO₄ 溶液,溶液变为浅紫色(或紫红色),且半分钟内不变色。

②达到滴定终点消耗高锰酸钾的物质的量是 $0.03 \text{ L} \times 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.03 \text{ mol}$,根据滴定反应 $10FeC_2O_4 \cdot nH_2O + 6KMnO_4 + 24H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 20CO_2 \uparrow + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + (24 + 10n)H_2O$ 可知, $FeC_2O_4 \cdot nH_2O$ 的物质的量为 0.05 mol ,即 $\frac{9}{144 + 18n} = 0.05$,解得 $n = 2$ 。

11. (1) 圆底烧瓶 饱和食盐水 吸收尾气 Cl₂ 并能防倒吸

(2) $MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \xrightarrow{\Delta} Mn^{2+} + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$

(3) 冰水浴 K₂FeO₄ 在强碱性溶液中比较稳定

(4) $3Cl_2 + 2Fe^{3+} + 16OH^- = 2FeO_4^{2-} + 6Cl^- + 8H_2O$

(5) 92.4% 偏高

解析:(1) 仪器 a 的名称是圆底烧瓶;HCl 极易溶于水,饱和食盐水抑制氯气的溶解,又可除去氯气中的 HCl,故装置 B 中除杂质所用试剂是饱和食盐水;装置 D 用于吸收尾气 Cl₂, 反应原理: $Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O$, 竖放干燥管能防倒吸,故装置 D 的作用是吸收尾气 Cl₂ 并能防倒吸。

(2) A 中发生反应的化学方程式: $MnO_2 + 4HCl(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} MnCl_2 + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$ 。离子方程式: $MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \xrightarrow{\Delta} Mn^{2+} + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$

(3) C 中反应为放热反应,而反应温度须控制在 0~5℃,采用的控温方法为冰水浴降温;反应中 KOH 必须过量,由于题干所给信息, K₂FeO₄ 在强碱性溶液中比较稳定。

(4) 根据氧化还原反应原理分析产物是 FeO₄²⁻ 和 Cl⁻, C 中总反应的离子方程式: $3Cl_2 + 2Fe^{3+} + 16OH^- = 2FeO_4^{2-} + 6Cl^- + 8H_2O$ 。

(5) 足量 CrCl₃ 和 NaOH 溶液形成 CrO₂⁻, $CrO_2^- + FeO_4^{2-} + 2H_2O = Fe(OH)_3 \downarrow + CrO_4^{2-} + OH^-$, $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$, 得到定量关系为:

$2FeO_4^{2-} \sim 2CrO_4^{2-} \sim Cr_2O_7^{2-} \sim 6Fe^{2+}$

$\frac{2}{n} \sim \frac{6}{0.02800 \text{ L} \times 0.0500 \text{ mol/L}}$

$n = \frac{0.0014}{3} \text{ mol}$, 250 mL 溶液中含有 $\frac{0.0014}{3} \text{ mol} \times \frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = \frac{0.014}{3} \text{ mol}$, 测定该样品中 K₂FeO₄ 的质量分数 =

$\frac{0.014}{3} \text{ mol} \times 198 \text{ g/mol} \times 100\% = 92.4\%$; 若 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液部分变质, 所耗 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 的体积偏大, 代入关系式的数据偏大, 解得的 K_2FeO_4 的质量也就偏大, 会使测定结果偏高。

12. (1) 平衡压强, 使漏斗内的液体顺利流下

(2) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}(\text{浓}) = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

(3) 除去未反应的 Cl_2 , 防止 Cl_2 污染空气

(4) 有利于 Cl_2 与 NaOH 反应生成 NaClO

(5) $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{ClO}^- + 10\text{OH}^- = 2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O}$

(6) 异丙醇代替水洗涤产品, 可以减少 K_2FeO_4 的溶解损耗

(7) 86.1%

解析: (6) 利用有机溶剂(酒精、丙酮、异丙醇等)清洗产物, 一是为了降低晶体的溶解损耗, 二是除去产品或沉淀表面的可溶性杂质和水分, 三是易于干燥。

(7) 根据铁元素守恒可知, $n(\text{K}_2\text{FeO}_4) = n(\text{Fe}) = n[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = \frac{5.05 \text{ g}}{404 \text{ g/mol}} = 0.0125 \text{ mol}$, 所以, K_2FeO_4 的产率为 =

$\frac{2.13 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol} \times 198 \text{ g/mol}} \times 100\% \approx 86.1\%$ 。

13. (1) a $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SOCl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_2 + 4\text{SO}_2 + 8\text{HCl}$ 球形冷凝管 导气、冷凝回流 SOCl_2

(2) $\frac{1000(m_1 - m_2)}{108 cV} \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ AB

(3) ⑥⑩③⑤ CCl_4

解析: 实验开始先通 N_2 。一段时间后, 先加热装置 a 使 SOCl_2 挥发, b 中 SOCl_2 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 反应生成 FeCl_2 、 SO_2 、 HCl , 未反应的 SOCl_2 在冷凝管 c 中冷凝、回流到 a 中, SO_2 、 HCl 通过浓硫酸, 最后用氢氧化钠溶液吸收。

(2) $m_1 \text{ g}$ 样品用足量稀硫酸溶解后, 用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 达终点时消耗 $V \text{ mL}$, 发生反应 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, 可知 $n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{FeCl}_2) = 6c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V \times 10^{-3} \text{ L} = 6cV \times 10^{-3} \text{ mol}$, $m_1 \text{ g}$ 样品, 利用上述装置与足量 SOCl_2 反应后, 固体质量为 $m_2 \text{ g}$, 则水的物质的量为

$\frac{m_1 - m_2}{18} \text{ mol}, n = \frac{\frac{m_1 - m_2}{18} \text{ mol}}{6cV \times 10^{-3} \text{ mol}} = \frac{1000(m_1 - m_2)}{108 cV}$;

A. 样品中含少量 FeO 杂质, 溶于稀硫酸后生成 Fe^{2+} , 导致消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积 V 偏大, 使 n 的测量值偏小; B. 样品与 SOCl_2 反应时失水不充分, FeCl_2 的质量偏大, n 值偏小; C. 实验 I 称重后, 样品发生了潮解, 样品的质量不变, 消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积 V 不变, 使 n 的测量值不变; D. 滴定达终点时发现滴定管尖嘴内有气泡生成, 消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液偏少, 则 FeCl_2 的质量偏小, n 值偏大。

(3) 蒸馏装置用直形冷凝管, TiCl_4 极易水解, 所以装置最后连接干燥管, 对 TiCl_4 、 CCl_4 混合物进行蒸馏提纯, 安装顺序为 ①⑨③⑥⑩③⑤; TiCl_4 、 CCl_4 分子结构相似, TiCl_4 的相对分子质量大于

CCl_4 , TiCl_4 分子间的范德华力较大, TiCl_4 的沸点高于 CCl_4 , 故先蒸出的物质为 CCl_4 。

14. (1) H_2O_2 MnO_2 (或 H_2O Na_2O_2) SO_2 、 Fe_2O_3

(2) 检验 SO_2 是否完全被酸性高锰酸钾溶液吸收

(3) 酸性滴定管 $6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- = 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+}$

(4) NaOH 溶液 坍塌

(5) 偏小

(6) Fe_4S_5

解析: (2) SO_2 与 D 装置中的酸性 KMnO_4 溶液反应, 利用 E 装置中的品红来检验 SO_2 是否与 D 中的溶液完全反应。

(4) 对固体的灼烧, 应在坩埚中进行。

(5) 配制草酸标准液时, 定容操作俯视刻度线, 则所配草酸标准溶液浓度偏大。滴定时草酸体积偏小, 则所测 $n(\text{SO}_2)$ 偏大, $x:y$ 的比值偏小。

(6) 最终灼烧得到的产物为 Fe_2O_3 , 则 $n(\text{Fe}) = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0.320 \text{ g}}{160 \text{ g/mol}} \times 2 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。与草酸反应的 KMnO_4 的物质的

量 = $\frac{2}{5} \times 0.1000 \text{ mol/L} \times 5.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 则与 SO_2 反应的 KMnO_4 的物质的量 = $4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 。那么样品灼烧后产

生的 SO_2 的物质的量 = $\frac{5 \times 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{30 \text{ mL}}{6.00 \text{ mL}}}{2} = 5 \times$

10^{-3} mol 。则 $\frac{x}{y} = \frac{4 \times 10^{-3} \text{ mol}}{5 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \frac{4}{5}$, 铁硫簇化合物的化学式为 Fe_4S_5 。

15. (1) 矿石粉碎, 适当提高反应温度(合理即可)

(2) $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$

(3) Fe 、 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

(4) ① $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{FeCO}_3 \downarrow$ ② 加入 NH_4HCO_3 , HCO_3^- 促进 Fe^{2+} 的水解, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ③ 140

(5) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{FeCO}_3 = 4\text{CO}_2 + 4\text{FeOOH}$

(6) ① 铁黄不纯, 存在 Fe^{2+} (答案合理即可)

② 过量的氯水将 SCN^- 氧化

解析: (3) SiO_2 不溶于稀硫酸, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 既不溶于水, 也不与酸、碱反应, 加入的铁粉过量, 因此滤渣中应含有这三种物质。

(4) ③ $\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{FeCO}_3)} = 140$ 。

(6) ② 再次加入 KSCN 溶液后显红色, 说明溶液中依然含有 Fe^{3+} , 那么可能的原因为 SCN^- 被溶液中的氯水氧化。

专题十七 碳、硅及其化合物

焦点 1 碳及其化合物

基础题

1. B 研发催化剂将 CO_2 还原为甲醇, 有助于 CO_2 的减少, 对促进碳中和最直接有效。

2. A

3. B B. 同主族元素自上而下元素的电负性逐渐减弱,同周期元素自左向右元素的电负性逐渐增强,由此可知 K 的电负性弱于 C;
C. C_{60} 、 CO_2 同为分子晶体,晶胞结构相似;D. 根据晶胞结构, K 位于晶胞的棱上以及内部,因此 K 的个数为 $9+12 \times \frac{1}{4}=12$; C_{60} 位于晶胞的面心、顶点处, C_{60} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8}+6 \times \frac{1}{2}=4$, 则该化合物的化学式为 K_3C_{60} 。

4. B A. 石墨的二维结构内,每个碳原子的配位数为 3,有一个未参与杂化的 2p 电子,它的原子轨道垂直于碳原子平面。由于所有的 p 轨道相互平行而且相互重叠,使 p 轨道中的电子可在整个碳原子平面中移动。因此,石墨具有导电性;B. 单分子开关经紫外光照射形成了碳碳单键,属于非极性键;C. 由图可知,单分子开关与石墨烯片段之间通过酰胺键相连,则水解反应可使单分子开关与石墨烯片段分离。

5. (1)O

(2)cd

解析:(1)非金属性越强,电负性越大,H、C、O 三种元素中,O 元素非金属性最强,所以电负性最大;

(2)a. 固态二氧化碳靠分子间作用力聚集,为分子晶体;b. 甲烷分子中 C—H 键为极性共价键,分子呈正四面体形,正负电荷中心重合,为非极性分子;c. 二者均为分子晶体,熔沸点与分子间作用力有关, CO_2 相对分子质量更大,分子间作用力更强,熔点更高;

d. CH_4 分子中 C 原子形成 4 个 σ 键,价层电子对数为 4,为 sp^3 杂化; CO_2 分子为直线形,C 原子价层电子对数为 $2+\frac{4-2 \times 2}{2}=2$,为 sp 杂化。

提升题

6. (1)① $1s^2 2s^2 2p^2$ sp^2 ② 0.5 ③ ab ④ bc

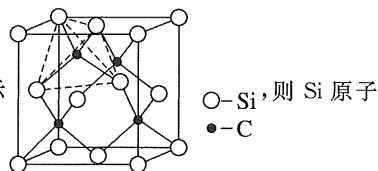
(2)原子晶体 1:4

(3) $SiHCl_3 + 3H_2O = H_2SiO_3 \downarrow + 3HCl + H_2 \uparrow$

解析:(1)①基态碳原子核外有 6 个电子,分布在 1s、2s、2p 轨道上,电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$;石墨烯中碳原子配位数为 3,碳原子构成平面正六边形结构,键角为 120° ,碳原子采取 sp^2 杂化;②1 个六元环含有 6 个碳原子,每个碳原子为 3 个六元环共用,12 g 石墨烯中 C 原子的物质的量为 1 mol,则六元环物质的量为 0.5 mol;③a. 石墨烯中只含碳氢两种元素,分子中碳原子之间都以单键相连,碳原子的剩余价键均与氢原子结合,符合烷烃的定义,属于烷烃;b. 根据相似相溶原理,烷烃都难溶于水;c. 石墨烯中,C 原子形成 4 个共价键,具有四面体结构,则所有碳原子不在同一平面上;d. 石墨烯中没有不饱和键,不能发生加成反应。④由石墨烯可由加热 SiC 晶体脱除 Si 的方法制得可以判断反应前后 Si 的化合价发生了变化,该反应为氧化还原反应,且该反应为一种物质生成两种物质,为分解反应;

(2)SiC 的晶体结构与晶体硅类似,故均为原子晶体;SiC 中每个碳原子周围的 4 个 Si 原子形成正四面体,每个 Si 原子周围的 4 个 C

原子形成正四面体,如图所示



与 Si—C 键的数目之比为 1:4;

(3) $SiHCl_3$ 与水反应生成的两种酸应为硅酸和盐酸,气体为氢气,则发生反应的化学方程式为 $SiHCl_3 + 3H_2O = H_2SiO_3 \downarrow + 3HCl + H_2 \uparrow$ 。

7. (1)①6 D. ② Li^+ 半径比 Y 的空腔小很多,不易与空腔内氧原子结合形成稳定结构 ③ < (2) $C > Si <$
Si $\frac{9.6 \times 10^{31}}{a^3 N_A}$ (3) sp^2 杂化、 sp^3 杂化 54

解析:本题考查物质的结构与性质。

(1)原子核外电子空间运动状态的数目就是原子轨道的数目;原子核外电子运动状态的数目,就是电子数。基态碳原子核外共有 6 个电子,每个电子的运动状态各不相同,所以有 6 种运动状态不同的电子。冠醚分子中氧原子杂化方式为 sp^3 杂化,但氧原子有两个孤电子对,孤电子对之间的斥力 > 孤电子对和成键电子对之间的斥力 > 成键电子对之间的斥力,因此键角小于 $109^\circ 28'$ 。

(2)原子半径越小,键长越短,键能越大,共价晶体熔沸点越高,键长:金刚石 < 碳化硅 < 晶体硅,因此熔点由高到低的顺序依次为 C、

SiC、Si。根据均摊法,金刚石晶体中碳原子个数为 8,密度 $\rho = \frac{NM}{VN_A}$
 $= \frac{8 \times 12 \text{ g/mol}}{N_A \times (a \times 10^{-10} \text{ cm})^3} = \frac{9.6 \times 10^{31}}{a^3 N_A} \text{ g/cm}^3$ 。

(3)N-甲基咪唑分子中碳原子形成单键和碳碳双键,因此碳原子的杂化轨道类型为 sp^3 杂化、 sp^2 杂化。1 个 N-甲基咪唑分子中含有 12 个 σ 键, M^{2+} 中含有 6 个配位键, σ 键的总数为 $6+4 \times 12=54$ 。

焦点 2 硅及其化合物

基础题

1. D A. 二氧化硅为绝缘体,硅为良好的半导体材料,可用于计算机芯片;B. 安装煤炭燃烧过程中的“固硫”装置,主要是为了减少二氧化硫的排放,防止酸雨发生;C. 酒精不具有强氧化性,但酒精可使蛋白质发生变性,因此可用于消毒;D. 以“地沟油”为原料加工制成的生物柴油的成分为油脂的混合物,而从石油分馏得到的柴油成分为多种烃的混合物,二者成分不同。

2. B A. 芳香烃是碳氢化合物,只含碳、氢元素;C. SiC 是一种新型无机非金属材料;D. 石墨烯是单质,不属于有机高分子化合物。

3. D D. 尾气中包含的气体有生成的 HCl 和未反应的 H_2 ,如果直接将尾气通入 NaOH 中,可能会发生倒吸现象。

4. (1)第四周期第 IV A 族 $3d^{10} 4s^2 4p^2$ 2

(2) $O > Ge$ (3) sp^3 共价键 (4) $\frac{8 \times 73 \times 10^7}{6.02 \times 565.76^3}$

解析:(1)Ge 的原子序数为 32,位于元素周期表第四周期第 IV A 族,基态 Ge 原子核外电子排布式为 $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$,在最外层的 4s 能级上 2 个电子为成对电子,4p 轨道中 2 个电子分别处在不同的

轨道内,有2个未成对电子;

(2)元素的非金属性越强,吸引电子的能力越强,元素的电负性越大,元素非金属性: $\text{Ge} < \text{O}$, 则电负性: $\text{O} > \text{Ge}$;

(3)Ge 单晶具有金刚石型结构,Ge 原子与周围4个Ge 原子形成正四面体结构,向空间延伸的立体网状结构,属于原子晶体,Ge 原子之间形成共价键,Ge 原子杂化轨道数目为4,采取 sp^3 杂化;

(4)根据金刚石晶胞结构可知,晶胞中Ge 原子有8个位于顶点,6个位于面心,4个位于体内,由分摊法可知数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$, 则

依据质量公式可得晶胞质量为 $\frac{8 \times 73}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$, 晶胞参数 $a = 565.76 \text{ pm}$,

其密度为 $= \frac{\frac{8 \times 73}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}}{(565.76 \times 10^{-10} \text{ cm})^3} = \frac{8 \times 73 \times 10^7}{6.02 \times 565.76^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

5. (1) $2\text{C} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{CO} \uparrow + \text{Si}$ (2) 电子云 2

(3) ①2 ②12 ③晶体硅与金刚石同属于共价晶体,但 $r(\text{C}) < r(\text{Si})$, 键长: $\text{C}-\text{C} < \text{Si}-\text{Si}$, 键长越短,键能越大,物质的硬度越大。

(4) 共价 sp^3 杂化

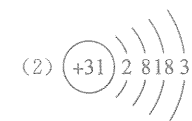
(5) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{SiCl}_4(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{Si}(\text{s}) \quad \Delta H = +0.05a \text{ kJ/mol}$

解析: (3) ①由石墨烯晶体的结构可知,每个碳原子被周围的三个六元环共用,因此每个六元环占有2个碳原子。(4)由题中信息可知,二氧化硅中,每个硅原子与周围4个氧原子形成共价键,即硅原子的价层电子对数为4,从此可知硅原子的杂化轨道类型为 sp^3 杂化;

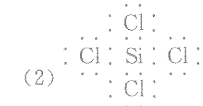
(5) 0.56 kg Si 为 $\frac{0.56 \times 10^3 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = 20 \text{ mol}$ 。即生成20 mol 纯硅,吸收 $a \text{ kJ}$ 热量,那么生成1 mol 纯硅时,吸收的能量为 $0.05a \text{ kJ}$ 。

提升题

6. I. (1)降低 Al_2O_3 熔融温度(或作助熔剂)



II. (1)芯片、硅太阳能电池



(3) 锗

7. (1) $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si} + 2\text{CO} \uparrow$

(2) 蒸馏 $\text{SiHCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2 \uparrow + 3\text{HCl}$

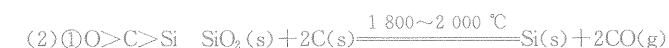
(3) ①浓硫酸 受热均匀,便于控温

②有固体物质生成 在反应温度下,普通玻璃会软化



③排尽装置中的空气 ④bd ⑤半导体、光电池

8. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 大于



$\Delta H = +638.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ②蒸馏 直形冷凝管 蒸馏烧瓶

9. (1) B

(2) 分子晶体

(3) $2N_A$

(4) 2

(5) 3

(6) sp^3 杂化

(7) H、O

(8) M_3C_{60}

解析: (1) 金刚石、石墨、 C_{60} 属于碳元素形成的不同单质,因此它们互为同素异形体。

(2) 固态的 C_{60} 属于熔沸点较低、硬度较小的分子晶体。

(3) 硅晶体中每个硅原子与4个硅原子形成硅硅单键,因此每个硅原子形成硅硅单键的数目为2,即1 mol 硅原子含有的硅硅单键的数目为 $2N_A$ 。

(4) 石墨的结构中,每个碳原子为三个正六边形共有,因此每个正六边形中占有的碳原子数为2。

(5) 石墨烯中1号碳原子与周围三个碳原子相连,因此形成 σ 键的个数为3。

(6) 图乙中的1号碳原子形成4个 σ 键,且无孤电子对,因此该碳原子的杂化方式为 sp^3 杂化。

(8) M 位于晶胞的棱上以及内部,则晶胞中 M 原子的个数为 $9 + 12 \times \frac{1}{4} = 12$, 晶胞中 C_{60} 位于晶胞的面心和顶点,则 C_{60} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, M 原子与 C_{60} 的个数比为 $3:1$, 则该材料的化学式为 M_3C_{60} 。

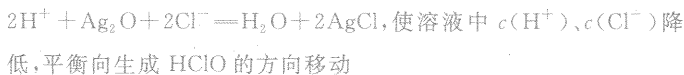
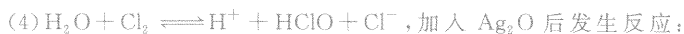
专题十八 氯、溴、碘及其化合物

焦点1 氯及其化合物

基础题

1. B A. a 为氯化物,电解氯化物的溶液时阳极可得氯气; B. 物质 c 为+4价的氧化物,即 ClO_2 , 其具有强氧化性,可作自来水消毒剂; C. 物质 d 的化合价为+7价,化学式为 HClO_4 ; D. 溶液 e 中 Cl 为+1价,易变为-1价,具有很强的氧化性。
2. C 由实验装置图可知,制备气体的装置为固固加热装置,收集气体的装置为向上排空气法,说明该气体的密度大于空气的密度。
3. B A. 由图可知, t_1 前,溶液中没有 ClO_3^- , 所以氧化产物是 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$; B. $2\text{Cl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 反应放热,温度升高,才有 t_2 时刻的 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 生成, $0 \sim t_1$ 的过程为放热反应; C. 由图可知, t_2 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 Cl_2 刚好完全反应生成 ClO^- 、 ClO_3^- , 根据物质的量和氧化还原反应的规律,离子方程式为: $5\text{Cl}_2 + 10\text{OH}^- = 7\text{Cl}^- + 2\text{ClO}^- + \text{ClO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$; D. 根据反应方程式和图中的数据可得,消耗的 OH^- 为10 mol, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为5 mol。

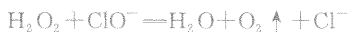
4. B



解析: (2) 燃料电池的正极通入空气, 则负极通入 H_2 (气体 X)。图示中电解池加入 NaOH 目的是增大溶液导电性, 通过电解生成 NaOH , 所以加入的 NaOH 浓度小于出来的 NaOH 浓度; 原电池正极生成 NaOH , 其浓度大于加入的 NaOH , 所以大小关系为 $b\% > a\% > c\%$ 。

提升题

6. (1) B



(4) B

解析: (1) A. HCl 与 HClO 、 HCl 与氯酸盐在酸性条件下可以发生归中反应生成 Cl_2 ; B. ClO_2 可以代替 Cl_2 的原因是等物质的量的 ClO_2 得电子的能力强于 Cl_2 ; C. Cl_2 的水溶液中存在平衡, $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$, 向氯水中加入 CaCO_3 , CaCO_3 与盐酸反应, 平衡向正反应方向移动, HClO 的量增多; D. “84”消毒液可用于环境消毒, 主要是因为其在空气中与 CO_2 、 H_2O 反应, 生成 HClO 。

(3) 将 ClO_2^- 转化为 Cl^- , 需要加入还原剂, O_3 和 KMnO_4 是常见的强氧化剂, FeSO_4 与 SO_2 是常见的还原剂。

(4) A. 光照发生反应 $2\text{HClO} \xrightarrow{\text{光照}} 2\text{HCl} + \text{O}_2 \uparrow$, 氧气传感器测得氧气的体积分数增大; C. 随光照时间的延长, 氯水的漂白性将减弱, 最终变为稀盐酸; D. pH 减小的主要原因是光照生成了盐酸, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大, 酸性增强, pH 减小。

7. (1) $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ 三颈烧瓶

(2) ① b

② 将容器内的 Cl_2 、 Cl_2O 赶出并被充分吸收, 防止干扰后续实验



解析: (2) ① B 装置用于吸收 Cl_2 中的 HCl , 因此 B 中的试剂为饱和食盐水。D 装置用于吸收 Cl_2 , 因此选用 CCl_4 吸收。

(4) ② 本反应中 $\text{HCHO} \xrightarrow{+4} \text{CO}_2$, 15 g HCHO 是 0.5 mol, 因此 15 g HCHO 参加反应时, 转移 2 mol 电子, 即 $2N_A$ 个电子。

8. (1) KMnO_4 的氧化性强于 MnO_2 , 无需加热即可反应制取氯气, 操作方便



(5) Mn^{2+} 的还原性随溶液碱性的增强而增强

(6) 可能是通入 Cl_2 导致溶液碱性减弱 (或可能是过量氧化剂将 MnO_4^{2-} 氧化为 MnO_4^- 或氧化剂氧化 MnO_4^{2-} 的速率大于 OH^- 还原 MnO_4^- 的速率)

解析: (1) 使用 KMnO_4 制取 Cl_2 , 可省去加热装置。

(3) MnO_2 为棕黑色, 对比 I-1 和 I-2 的实验现象, 通入 Cl_2 之后产生棕黑色沉淀, 说明 Cl_2 将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 。这说明 Cl_2 的氧化性强于 O_2 。

(4) II-1 中滴加的氢氧化钠和 Mn^{2+} 生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 白色沉淀, 然后 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 被空气中的氧气氧化为 MnO_2 , 沉淀变为棕黑色沉淀。

(5) MnO_4^- 为紫色; II-2 在碱性溶液中通入 Cl_2 后, 棕黑色沉淀增多, 放置片刻后溶液变为紫色, 仍有沉淀, 说明在碱性条件下通入氯气, Mn^{2+} 被转化为 MnO_4^- , 根据已知条件可推出结论: Mn^{2+} 的还原性随溶液碱性的增强而增强。

9. (1) PCl_3 和 POCl_3 均为以共价键形成分子的化合物, 沸点高低由分子间作用力的大小决定, 相对分子质量越大, 分子间作用力越大, 沸点越高



(3) 干燥氧气, 观察气体流速, 平衡内外压强起到安全瓶的作用
浓硫酸



解析: (1) PCl_3 和 POCl_3 均为以共价键形成分子的化合物, 沸点高低由分子间作用力的大小决定, 相对分子质量越大, 分子间作用力越大; (2) 装置 A 是氧气的发生装置, 若 X 为黑色固体则为 MnO_2 ,

Y 为 H_2O_2 , H_2O_2 的电子式为: $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$; (3) 因为信息 PCl_3 遇水生成 H_3PO_3 和 HCl , 遇 O_2 生成 POCl_3 , 所以装置 B 中应该盛放浓硫酸, 干燥氧气, 装置 B 中有长颈漏斗, 可以平衡装置内外的压强, 起到安全瓶的作用, 同时观察气体流速; (4) 干燥的氧气和 PCl_3 发生如下反应: $2\text{PCl}_3 + \text{O}_2 = 2\text{POCl}_3$; 为了控制反应速率同时防止 PCl_3 挥发, 需要用水浴控制温度, 温度高于室温低于 PCl_3 的沸点, 应控制在 $2 \sim 75.5^\circ\text{C}$; 为了防止 PCl_3 挥发, 用球形冷凝管进行冷凝回流;

(5) 为了防止空气中水蒸气进入装置, 同时吸收尾气, 装置最后连接装有碱石灰的干燥管; (6) ① 加入足量的氢氧化钠溶液将所有的氯元素均变为 Cl^- , 因为下一步中要用硝酸银溶液滴定 Cl^- , 所以滴定之前应该用硝酸将过量的氢氧化钠中和; ② 分析滴定过程可知

$n(\text{Ag}^+)_{\text{总}} = 0.1 \times 50 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 剩余的银离子用 NH_4SCN 测定, 所以 $n(\text{Ag}^+)_{\text{剩余}} = c \times V \times 10^{-3} \text{ mol}$, 所以与 Cl^- 反应的 $n(\text{Ag}^+) = 0.1 \times 50 \times 10^{-3} - c \times V \times 10^{-3} \text{ mol}$, 所以 Cl 的质量分数 =

$$\frac{(0.1 \times 50 \times 10^{-3} - c \times V \times 10^{-3}) \times 35.5}{m} \times 100\%; \textcircled{3} \text{若取消步骤}$$

$$\text{II, 会使步骤 IV 中将出现两种沉淀共存, 此时 } \frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{SCN}^-)} = \frac{c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)}{c(\text{SCN}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgSCN})} = \frac{3.2 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-12}} = \frac{160}{1}; \text{根据已}$$

知 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgSCN})$, 若取消步骤 II, 在滴加 NH_4SCN 时会将 AgCl 沉淀转化为 AgSCN 沉淀, 此时消耗的 NH_4SCN 标准溶液体积偏大, 则计算与 Cl^- 反应的银离子量偏小, 导致氯元素的质量分数偏小。

10. (1) efbchg

(2) ①检查装置的气密性 ②(76.8 °C 以上)水浴加热 平衡压强 (或调节 N_2 的气体流速、检验后面装置是否堵塞) ③赶出 COCl_2 气体, 使其进入 D 装置发生反应



(4) $\frac{cVM}{3m}$ 偏高

解析: (4) 根据得失电子守恒, 原子个数守恒可知, 测定过程中物质的量的关系为 $6\text{Fe}^{2+} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 2\text{Cr}^{3+} \sim 2\text{CrCl}_3$ 。因此, 产品中

$$n(\text{CrCl}_3) = \frac{250 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} \times \frac{cV \times 10^{-3}}{3} \text{ mol} = \frac{cV \times 10^{-2}}{3} \text{ mol}。 \text{因此产}$$

$$\text{品中 CrCl}_3 \text{ 的质量分数 } \omega(\text{CrCl}_3) = \frac{M \text{ g/mol} \times \frac{cV \times 10^{-2}}{3} \text{ mol}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{cVM}{3m} \%。 \text{步骤③中所用标准溶液变质, 则滴定时消耗的标准液的体积偏大, 这将导致 } \omega(\text{CrCl}_3) \text{ 的测定值偏高。}$$

焦点 2 溴、碘及其化合物

基础题

1. C A. 向 10 mL 蒸馏水中加入 0.4 g I_2 , 溶液显浅棕色, 说明 I_2 的浓度较小, 因为 I_2 在水中溶解度较小。而 I_2 溶解度较低的原因是 I_2 为非极性分子, 水为极性分子; B. 加入 Zn 后, Zn 与 I_2 生成 ZnI_2 。生成的 I^- 与 I_2 发生反应 $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3^-$, 生成 I_3^- 使溶液颜色加深; C. I_2 在水中存在溶解平衡 $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{aq})$ 。Zn 与 I_2 反应生成的 I^- 与 $\text{I}_2(\text{aq})$ 反应 I_3^- , $\text{I}_2(\text{aq})$ 的浓度减小, 上述溶解平衡正向移动, 紫黑色晶体消失; D. $\text{I}_3^-(\text{aq})$ 为棕色, 最终溶液褪色的原因是 Zn 与有色物质发生化合反应。

2. D

3. (1) 蒸馏法 电渗析法 离子交换法



(3) 富集溴元素

(4) $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$ 强酸对设备的严重腐蚀

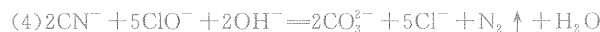
(5) ①冷凝管 ② Br_2 腐蚀橡胶 ③萃取分液、蒸馏

4. I. (1) I_4O_9 [或 $\text{I}(\text{IO}_3)_3$]



(3) ①酸性高锰酸钾将 SCN^- 氧化, 减小了 SCN^- 的浓度, 使 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 平衡不断向左移动, 最终 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 完全反应,

红色消失 ②AC



(5) AD



解析: I. (1) 碘酸碘的化学式一定为 $\text{I}_m(\text{IO}_3)_n$ 形式, 其中碘酸根为 -1 价 (类似于氯酸根), 碘酸根中 I 为 +5 价, 则前面的 I 为 +3 价, 所以碘酸碘的化学式为 $\text{I}(\text{IO}_3)_3$, 即 I_4O_9 ;

(2) 溴化碘 (IBr) 具有强氧化性, 能与 Na_2SO_3 溶液反应, 反应中 IBr 被还原, 亚硫酸钠被氧化, 反应的离子方程式为 $\text{IBr} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{Br}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$;

(3) ①溶液中存在 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$, 高锰酸钾具有强氧化性, 可氧化 SCN^- , 则酸性高锰酸钾将 SCN^- 氧化, 减小了 SCN^- 的浓度, 使 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 平衡不断向左移动, 最终 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 完全反应, 红色消失; ②能与 SCN^- 或 Fe^{3+} 反应的离子可使溶液褪色, 其中氯水与 SCN^- 反应, 二氧化硫与铁离子反应, 故选 AC;

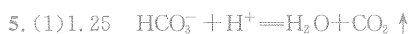
(4) 碱性条件下 CN^- 与 NaClO 反应生成 N_2 、 CO_3^{2-} 和 Cl^- , 反应的离子方程式为 $2\text{CN}^- + 5\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_3^{2-} + 5\text{Cl}^- + \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$;

(5) 已知 HCN 的电离平衡常数 $K = 6.2 \times 10^{-10}$, H_2CO_3 的电离平衡常数 $K_1 = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$, 则酸性 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$, 电离常数越大, 酸性越强, 应符合强酸制备弱酸的原理, 只有 AD 符合;

II. (6) 若 B 为白色胶状不溶物, 则 $\text{A} \xrightarrow{+\text{X}} \text{B} \xrightarrow{+\text{X}} \text{C}$ 可能为 $\text{Al}^{3+} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{AlO}_2^-$, 或 A 为 AlO_2^- , X 为 H^+ , C 为 Al^{3+} , A 与 C 反应的离子方程式为: $\text{Al}^{3+} + 3\text{AlO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$;

(7) 向 B 溶液中滴加 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (铁氰化钾) 溶液, 产生特征蓝色沉淀, 说明含有二价铁离子, X 为强氧化性酸, X 与过量铁反应, 则 $\text{A} \xrightarrow{+\text{X}} \text{B} \xrightarrow{+\text{X}} \text{C}$ 的转化关系可以为: $\text{Fe} \xrightarrow{\text{少量硝酸}} \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{少量硝酸}} \text{Fe}^{3+}$, 则 A 与 C 反应的离子方程式为: $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ 。

提升题



(3) 分液漏斗 稀释 ClO_2 , 防止因 ClO_2 的浓度过高而发生爆炸 $2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{ClO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

(4) ①酸式滴定管 ②滴入最后半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液时, 溶液由蓝色变为无色, 且半分钟内不恢复原来的颜色 ③ $\frac{2cV_2}{V_1}$ ④偏高

解析: (1) 根据“二氧化氯泡腾片”的有效成分为 NaClO_2 、 NaHSO_4 、 NaHCO_3 , 能快速溶于水, 生成的 ClO_2 溶于水得到 ClO_2 溶液, 结合氧化还原反应的规律: 化合价有升必有降, 故当 NaClO_2 中 Cl 的化合价由 +3 价升高为 +4 价时, 只能是 NaClO_2 中 Cl 由 +3 价降低为 -1 价, NaClO_2 既作氧化剂, 又作还原剂, 故发生的反应为

$5\text{NaClO}_2 + 4\text{NaHSO}_4 = \text{NaCl} + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{ClO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 故每生成 1 mol ClO_2 消耗 NaClO_2 的量为 1.25 mol ; 产生另一种气体即 NaHCO_3 与 NaHSO_4 反应产生大量的 CO_2 , 故其离子方程式为 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。(2)在处理废水时, ClO_2 可与水中的有毒离子(如 CN^-)反应生成两种无毒气体, 由元素守恒可知两种无毒气体即 N_2 和 CO_2 , 故该反应的离子方程式为 $2\text{ClO}_2 + 2\text{CN}^- = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{Cl}^-$ 。(3)仪器 a 的名称是分液漏斗; 由题干信息可知, ClO_2 在混合气体中浓度过高时易发生爆炸, 从安全角度考虑 A 装置左侧通入氮气的目的是稀释 ClO_2 , 防止因浓度过高而发生爆炸。装置 A 中反应物为 NaClO_3 、 H_2O_2 和 H_2SO_4 , 生成了 ClO_2 、 Na_2SO_4 和 O_2 等, 故该反应的化学方程式为 $2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{ClO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(4)据上述步骤中的反应: $2\text{ClO}_2 + 10\text{I}^- + 8\text{H}^+ = 5\text{I}_2 + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, 可找出关系式: $\text{ClO}_2 \sim \frac{5}{2}\text{I}_2 \sim 5\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 故有 $V_1\text{ mL}$ 试样中含有的 ClO_2 的物质的量为 $n(\text{ClO}_2) = \frac{1}{5}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2cV_2 \times 10^{-4}$, 故原 10 mL 溶液中含有的 ClO_2 的物质的量为 $2cV_2 \times 10^{-4} \times \frac{100\text{ mL}}{V_1\text{ mL}} = \frac{0.02cV_2}{V_1}\text{ mol}$, 故原 ClO_2 溶液的浓度为 $\frac{0.02cV_2}{V_1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{2cV_2}{0.01\text{ L}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。④实验中使用的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液部分因被氧气氧化而变质, 将使消耗的标准液体积偏大, 即 V_2 偏大, 故实验结果偏高。

6. I. (1)HCl

(2)将浓盐酸少量均匀导入浓硫酸底部, 浓盐酸的密度小于浓硫酸, 浓盐酸在浓硫酸中上升, 浓盐酸中水分被浓硫酸充分吸收, 同时放出热量, 有利于产生 HCl 气体

II. (1)① $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ② KIO_3 ③ I^- ④ I_2

(2) $4\text{KI} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{I}_2 + 4\text{KOH}$

(3) KI_3 在常温条件下不稳定生成 KI 和 I_2 , KI 易氧化, I_2 易升华

(4) ac

7. (1) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 饱和食盐水

(2) ① $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$

②将 Br_2 从溶液中吹出

③ NaOH 溶液(或 Na_2CO_3 溶液)

④直导管中液面上升(蒸馏烧瓶液面下降)

(3) $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

(4)四氯化碳(或苯)

8. (1) ①紫红色接近褪去 ② $\text{I}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{IO}_3^- + 10\text{Cl}^- + 12\text{H}^+$

(2)分液漏斗 (3)降低碘酸钙的溶解度使其析出, 便于后续分离

(4) AC (5)淀粉溶液 滴入最后半滴硫代硫酸钠溶液后, 溶液蓝色刚好褪去且 30 s 内不恢复 39.0% 偏低

解析: 在转化过程中, I_2 被 Cl_2 氧化为 HIO_3 , Cl_2 自身被还原为 HCl , HIO_3 、 HCl 易溶于水, 不溶于有机溶剂, 经过分液操作可实现

HIO_3 、 HCl 与 CCl_4 的分离, HIO_3 、 HCl 溶液进入第三步与 KOH 反应生成 KIO_3 、 KCl , 加入 CaCl_2 后, 经过冰水浴操作析出溶解度较小的 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 。(1) ①随着反应的进行, I_2 逐渐转化为无色的 HIO_3 , 当紫红色接近消失时, 说明反应基本完成, 此时可停止通入氯气; ②由分析知, I_2 被 Cl_2 氧化为 HIO_3 , Cl_2 自身被还原为 HCl , 初步确定反应为 $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$, 根据元素守恒知方程式左边需添加 H_2O , 结合得失电子守恒配平得方程式为 $\text{I}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$, HIO_3 、 HCl 为强酸, 可拆写成离子, 改写后对应离子方程式为: $\text{I}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{IO}_3^- + 10\text{Cl}^- + 12\text{H}^+$; (2)由分析知, 分离时的操作为分液, 所需仪器有烧杯、分液漏斗; (3)根据流程知, 最终目的为获得 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, 且 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 的溶解度随温度降低而减小, 故采用冰水浴的目的为降低 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 的溶解度, 促进其析出, 便于后续分离; (4) A. 搅拌可使反应物充分混合, 使反应更充分, A 正确; B. 由分析知, 调 $\text{pH} = 10$ 后的溶液中还含有 KCl , B 错误; C. 由于 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 不溶于乙醇, 故可选用酒精溶液洗涤 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 晶体, C 正确。故选 AC; (5)由于 I^- 与 IO_3^- 反应生成 I_2 , 故加入淀粉溶液作指示剂, 溶液变蓝, 随着生成的 I_2 逐渐与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应, 溶液蓝色逐渐消失, 故滴定终点现象为滴入最后半滴硫代硫酸钠溶液后, 溶液蓝色刚好褪去且 30 s 内不恢复; 由题目所给反应得关系式: $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \sim 2\text{IO}_3^- \sim 6\text{I}_2 \sim 12\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 故

$$n[\text{Ca}(\text{IO}_3)_2] = \frac{n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{12} =$$

$$\frac{0.1000\text{ mol/L} \times 30.00\text{ mL} \times 10^{-3}\text{ L/mL}}{12} = 2.5 \times 10^{-4}\text{ mol}, \text{ 则}$$

$$\omega[\text{Ca}(\text{IO}_3)_2] = \frac{2.5 \times 10^{-4}\text{ mol} \times 390\text{ g/mol}}{0.2500\text{ g}} \times 100\% = 39.0\%; \text{ 俯}$$

视读数, 测得溶液的体积偏小, 故最终浓度偏低。

专题十九 氧、硫及其化合物和环境保护

基础题

1. A

2. C A. 通入一段时间 N_2 , 目的是赶走装置中的空气, 防止 Na_2SO_3 和生成的 SO_2 气体被氧化; B. SO_2 溶于水, 溶液显酸性, 在酸性溶液中其能被 NO_3^- 、 Fe^{3+} 氧化成 SO_4^{2-} , 则 Y 中产生的白色沉淀是 BaSO_4 ; C. 若将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 换成氨水, 通入 SO_2 后, 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 BaCl_2 反应生成 BaSO_3 沉淀; D. 在 X 装置中发生的反应是 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$, 此反应不是氧化还原反应, 不能体现浓硫酸的氧化性。

3. D A. Cu 与混酸反应, $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 离子方程式为: $3\text{Cu} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- = 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 硝酸根离子由硝酸提供, 氢离子由硝酸和硫酸提供, 所以硝酸为 2 mol 时, 硫酸为 3 mol , 所用混酸中 H_2SO_4 与 HNO_3 物质的量之比最好为 $3:2$; B. 相对于途径①、③, 途径②的优点: 制取等质量 CuSO_4 需要的酸少、途径②无污染性气体产生; C. 生成等量的硫酸铜, 三个途径中①②参加反应的硫酸的物质的量相等, 而途径③生成 SO_2 , 消耗更多的硫酸, 则① = ② < ③; D. 途径②中硫酸只表现为酸性, 没有被还原。

4. A. 溶液 B 中发生的反应的离子方程式为: $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$; B. SCN^- 遇 Fe^{3+} 溶液变为红色, 可用 KSCN 溶液检验溶液 C 中是否含有 Fe^{3+} ; C. 工艺流程中发生的反应为 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ 、 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 根据氧化还原反应中氧化性: 氧化剂 > 氧化产物, 所以氧化性: $\text{O}_2 > \text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-}$; D. 过程中生成的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液可以循环使用。

5. D. A. 若保持温度和容器体积不变, 再充入 1 mol $\text{SO}_2(\text{g})$, 平衡正向移动, 平衡后 SO_3 气体平衡浓度增大; B. 若保持温度和容器内压强不变, 再充入 1 mol $\text{SO}_3(\text{g})$, 则达到等效平衡, 平衡后 SO_3 气体平衡浓度不变; C. 过程①为慢反应, 决定整体反应速率; D. 平衡常数依据平衡时各物质的浓度计算, 容器体积未知, 则浓度未知, 且该反应前后气体系数之和并不相等, 所以平衡常数 K 不一定为 2。

6. C. A. 根据题目中的流程, 刺激性气味的气体 d 能使酸性高锰酸钾溶液褪色, 那么 d 为 SO_2 。盐 a 溶液被氯气氧化为 b, b 与 BaCl_2 溶液反应生成沉淀 c, 则 c 为硫酸钡。则盐 a 可能是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 或 NaHSO_3 ; C. 气体 d 为 SO_2 , 其中心原子的价层电子对数为 $2 + \frac{6 - 2 \times 2}{2} = 3$, 孤电子对数为 1, 则 SO_2 的中心原子杂化轨道类型为 sp^2 杂化; D. 若 a 盐是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 与稀盐酸反应后生成淡黄色的硫。

7. (1) 分液漏斗 (2) 硫化氢水溶液 (或硫化钠、硫氢化钠溶液)

(3) 还原 $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$

(4) ① CaSO_4 ② 沿玻璃棒向漏斗中加蒸馏水至浸没沉淀, 待水流尽后, 重复 2 到 3 次以上操作 过量 (或适量) 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 品红溶液 固体完全溶解, 出现气泡, 且品红溶液褪色

③ $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 = \text{CaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$

(5) NaOH 溶液 (其他答案合理即可) 吸收多余的 SO_2 , 防止污染环境

解析: (2) 硫化氢水溶液或硫化钠、硫氢化钠溶液中的硫元素都为 -2 价, 与二氧化硫反应, 化合价会升高, 被氧化, 二氧化硫中 S 元素的化合价降低, 被还原, 二氧化硫表现氧化性;

(3) 在反应 $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 中, Br 的化合价由 0 降低为 -1 价, 则 Br_2 为氧化剂, 在反应中表现氧化性, S 的化合价 +4 价升高 +6 价, 则 SO_2 为还原剂, 在反应中被氧化, 离子方程式为: $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$;

(4) ① 新制漂白粉浓溶液中含有的次氯酸根离子具有强氧化性, 二氧化硫具有还原性, 会发生氧化还原反应, 生成产物为硫酸钙; ② 白色沉淀表面有钙离子和氯离子、硫酸根离子等可溶性的离子, 需除去这些离子, 方法是沿玻璃棒向漏斗中加蒸馏水至浸没沉淀, 待水流尽后, 重复 2~3 次以上操作; 加入过量 (或适量) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$, 亚硫酸钙和盐酸反应: $\text{CaSO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 二氧化硫能使品红溶液褪色, 故反应现象为固体完全溶解, 出现气泡, 且品红溶液褪色; ③ 漂白粉浓溶液中含有的次氯酸根离子具有氧化性, 能氧化 +4 价的硫, 所以生成该白色沉淀的化学方程式: $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 = \text{CaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$;

(5) 二氧化硫是有毒的气体, 是大气污染物, 所以装置 E 的作用是

吸收二氧化硫防止造成空气污染, 可用氢氧化钠溶液或其他碱溶液。

8. (1) -1 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{SO}_3$ (2) ① CBDFAE ② ad

(3) ① 干燥气体、混合气体、通过观察气泡以便调节气体流速

② 吸收 SO_3 36.8

③ $5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_4^- = 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+ + 5\text{SO}_4^{2-}$

④ 出现浅黄色沉淀或变浑浊

解析: (2) ① 配制各种浓度的硫酸的步骤为计算、量取浓硫酸、稀释、移液、洗涤、定容、摇匀。

② a. 溶解后未冷却即转移、定容, 则冷却后溶液体积偏小, 浓度偏大; b. 定容时仰视容量瓶刻度线, 导致溶液体积偏大, 浓度偏小; c. 用量筒量取一定体积的浓硫酸时俯视, 导致浓硫酸体积偏小, 浓度偏小; d. 量筒不能洗涤, 若洗涤并将洗涤液转移至容量瓶, 会导致溶质的量偏多, 浓度偏大。

(3) ② 装置丙中盛放的是 18.4 mol/L 的浓硫酸, 其目的是吸收生成的 SO_3 , $1 \text{ mL } 18.4 \text{ mol/L}$ 的浓硫酸中硫酸的物质的量为 0.0184 mol , 加入 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 此时使硫酸完全反应需要 NaOH 的体积为 36.8 mL , 但是因为 SO_3 溶于浓硫酸生成了硫酸, 故浓硫酸的浓度略大于 18.4 mol/L , 故此时所用 NaOH 溶液的体积大于 36.8 mL 即可说明 SO_2 催化氧化生成了 SO_3 。

④ 戊中为 Na_2S 溶液, 多余的 O_2 会氧化 Na_2S 生成 S 单质, 故戊中出现浅黄色沉淀或溶液变浑浊就说明有硫单质生成, 从而证明 SO_2 催化氧化时有 O_2 剩余。

9. (1) 分液漏斗 饱和 NaHSO_3 溶液 防止液体倒吸

(2) 温度过高, SO_2 在水中的溶解度减小



解析: (1) A 中盛放浓盐酸的仪器名称为分液漏斗, 装置 B 中饱和 NaHSO_3 溶液用于除去二氧化硫中混有的挥发出来的氯化氢气体, 装置 C 为安全瓶, 起到防止倒吸的作用; (2) 温度越高, 气体在水中的溶解度越小, 若装置 D 中水浴温度高于 80°C 左右, 二氧化硫的溶解度在水中的溶解度减小, 不能与二氧化锰充分反应, 导致锰元素损失; (3) 装置 E 中盛有的氢氧化钠溶液用于吸收二氧化硫, 防止有毒的二氧化硫气体逸出, 污染空气。

提升题

10. (1) SbCl_3

(2) $3\text{SbCl}_5 + 2\text{Sb} = 5\text{SbCl}_3$

(3) b

解析: (3) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中的 S 的化合价为 +2 价, 从氧化还原的角度分析, 制备 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 时反应物中 S 的化合价必须一种物质大于 +2, 另一种物质小于 +2。

11. (1) 分子晶体

(2) ab

(3) $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -196.6 \text{ kJ/mol}$ 降低

(4)降低反应的活化能

(5)反应放热 保持钒催化剂活性温度,提高 SO_2 转化率,保证反应速率

(6)ac

(7)98.3% 60 °C

(8)94

解析:(2)若第一步时部分硫粉转化为硫蒸气,与生成的 SO_2 一起参加第二步反应,相当于第一步时部分硫粉未参与反应,则第一步时硫粉消耗量会增大,二氧化硫产率降低。

(6)a. 由(5)可知,流程中保证在反应速率较大的情况下,转化率尽可能大;b. 由题意可知,最终反应转化率接近平衡转化率,并不一定达到平衡转化率;c. 热交换可以节约能源。

(8)这批硫粉总计可以生产 98% 的浓硫酸的质量为

$$\frac{32 \text{ t} \times 99\% \times (1-2\%) \times 97\% \times \frac{98}{32}}{98\%} \approx 94 \text{ t}.$$

12. (1)恒压滴液漏斗 酸性

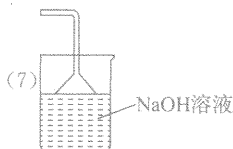
(2)①④

(3)13

(4) $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液中溶解的 SO_2 增多,溶液的酸性增强,使 Cu_2O 溶解,砖红色沉淀消失

(5)加浓盐酸,白色沉淀溶解,再加蒸馏水后又出现白色沉淀

(6)稀盐酸酸化的氯化钡溶液



13. (1)平衡压强,确保浓硫酸顺利流下

(2)①冰水浴 ②生成的 NOSO_4H 作为反应的催化剂 ③可以在 A、B 间增加一盛有浓硫酸的洗气瓶 ④C ⑤ $2\text{NOSO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} \uparrow + \text{NO}_2 \uparrow$ ⑥吸收过量的 SO_2 , 防止空气中的水蒸气进入装置 B

(3)92.03%

解析:装置 A 是利用亚硫酸钠和浓硫酸反应: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 制取 SO_2 , 制取的 SO_2 通入 B 装置中, HNO_3 与 SO_2 在浓 H_2SO_4 作用下在冰水浴中反应制得 NOSO_4H , 由于亚硝酰硫酸(NOSO_4H)遇水分解,且装置 A 中制得的 SO_2 属于大气污染物,不能直接排放到大气中,则装置 C 中的碱石灰的作用是吸收 SO_2 , 同时防止空气中的水蒸气进入装置 B 中,装置 A 中导管 a 的作用是平衡压强,确保反应物浓硫酸顺利流下;先用 KMnO_4 将 NOSO_4H 氧化为 HNO_3 , 再用草酸钠标准溶液滴定剩余的 KMnO_4 , 根据 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{NOSO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 计算。

(1)由实验装置图可知,装置 A 中导管 a 的作用是平衡压强,确保反应物浓硫酸顺利流下;

(2)①该反应必须维持体系温度不得高于 20 °C,可以将三颈烧瓶

置于冰水浴中;

②开始反应缓慢,待生成少量 NOSO_4H 后,温度变化不大,反应物浓度也在减小,但反应速率明显加快,则应是催化剂的影响,所以其原因是生成的 NOSO_4H 作为反应的催化剂;

③由于亚硝酰硫酸(NOSO_4H)遇水分解,装置 A 中的水蒸气会进入 B 中使 NOSO_4H 水解,可能导致 NOSO_4H 产量降低,可以在 A、B 间增加一盛有浓硫酸的洗气瓶除去 SO_2 中的少量水蒸气杂质;

④A. 硝酸易挥发,且具有强氧化性, Na_2SO_3 溶液与 HNO_3 反应难以得到二氧化硫, A 错误; B. 强酸可制备弱酸, Na_2SO_3 固体与浓硫酸反应生成硫酸钠、二氧化硫和水,但 20% 的硫酸中水较多,会溶解大量的二氧化硫, B 错误; C. 强酸可制备弱酸, Na_2SO_3 固体与 70% 的浓硫酸反应生成硫酸钠、二氧化硫和水,且 70% 的浓硫酸中水较少,不会溶解大量二氧化硫, C 正确; D. 98% 硫酸溶液水太少,浓度太高,电离出的氢离子也少,不利于和亚硫酸钠反应, D 错误;

⑤已知亚硝酸不稳定,易分解,发生反应 $2\text{HNO}_2 = \text{NO}_2 \uparrow + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。据此可知 NOSO_4H 遇水分解时会生成一氧化氮和二氧化氮,所以发生反应的化学方程式为 $2\text{NOSO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} \uparrow + \text{NO}_2 \uparrow$;

⑥由于 SO_2 有毒,不能直接排放到大气中,且 SO_2 能与碱石灰发生反应,同时 NOSO_4H 遇水分解,故碱石灰还能吸收空气中的水蒸气,防止 NOSO_4H 遇水分解;

(3)根据滴定实验操作,用 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸钠标准溶液滴定过量的 KMnO_4 标准溶液,草酸钠与 KMnO_4 发生氧化还原反应,根据氧化还原反应规律,配平该反应的离子方程式: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$, 由反应可知,过量的 KMnO_4 标准溶液的物质的量 $= \frac{2}{5} n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.02 \text{ L} \times 0.2500 \text{ mol/L} \times \frac{2}{5} = 0.002 \text{ mol}$, 则与 NOSO_4H 溶液反应的 KMnO_4 标准溶液的物质的量 $= 0.06 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.002 \text{ mol} = 0.004 \text{ mol}$, 根据已知反应 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{NOSO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 可知,产品中 NOSO_4H 的物质的量 $= \frac{5}{2} n(\text{KMnO}_4) = \frac{5}{2} \times 0.004 \text{ mol} = 0.01 \text{ mol}$, 则亚硝酰硫酸的纯度为 $\frac{0.01 \text{ mol} \times 127 \text{ g/mol}}{1.380 \text{ g}} \times 100\% \approx 92.03\%$ 。

14. (1)+6 非极性键、极性键 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$

(2)① $\text{H} \times \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}} \times \text{H}$ ② $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{NH}_4\text{HSO}_4$ K_2SO_4 和 H_2SO_4 或 KHSO_4 ③减压蒸馏 过氧化氢不稳定,受热容易分解,减小气压,使液体沸点降低

解析:(1)阳极上电极反应为 $2\text{HSO}_4^- - 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+$, 由反应可知 HSO_4^- 在反应中失电子生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 而 HSO_4^- 中 S 为 +6 价,处于最高价态,只能是其中的一 2 价 O 失电子,部分转变成

-1价, S的价态不变仍为+6价, 在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 存在 S—O 之间的极性共价键和 O—O 之间的非极性共价键, 溶液中的阳离子只有钠离子和氢离子, 氢离子的氧化性强于钠离子, 故阴极 H^+ 放电生成氢气, 电极反应为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$;

(2)①过氧化氢的电子式为 $\text{H} \times \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}} \times \text{H}$;

② $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 跟 KHSO_4 复分解反应, 由流程可知其中一种产物为 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 则结合元素守恒可推知, 反应的化学方程式 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{NH}_4\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 H_2SO_4 溶液经过电解制得 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 KHSO_4 发生复分解反应得 X 与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 所以 X 是 NH_4HSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水解得 H_2O_2 与 K_2SO_4 和 H_2SO_4 或 KHSO_4 , 由上述分析知 Y 为 K_2SO_4 和 H_2SO_4 或 KHSO_4 ;

③因过氧化氢不稳定受热容易分解, 因此应采用减压蒸馏的方法, 通过减小压强, 降低液体的沸点, 以便在较低温度下实现过氧化氢的分离。

专题二十 氮及其化合物

焦点 1 氮气、氮的氧化物及硝酸

基础题

1. C A. 浓硝酸不稳定, 分解产生的 NO_2 溶解在浓硝酸中使浓硝酸呈黄色; B. 稀硝酸与铜反应生成 NO , 试管中有空气, 生成的 NO 与空气中的 O_2 反应生成 NO_2 , 使得试管上方气体略有红棕色; C. 浓硝酸与铜反应生成硝酸铜, 使溶液呈绿色; D. 硝酸的浓度越大, 氧化性越强, 反应越剧烈。

2. A B. b 点的物质为 NO , 它是一种无色气体; C. d 物质为硝酸。常温条件下, 浓硝酸可使铝发生钝化, 因此可用铝制容器存放浓硝酸, 但不能保存稀硝酸; D. e 点为硝酸盐, 其溶液不一定显中性。例如: NH_4NO_3 溶液显酸性。

3. (1) CD

(2) 打开导管上的旋塞, 用热毛巾捂住烧瓶 $\frac{1}{22.4}$ (或 0.045)

(3) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

(4) 氧化

(5) ① NaNO_2 ② 1:3

解析: (1) A. N_2 很稳定, 工业合成 NH_3 需要在高温高压催化剂条件下进行; B. NH_3 可与碳酸等反应生成碳酸氢铵, 也可以与二氧化碳反应生成尿素; C. NH_3 可与硫酸发生反应, 也会与氯化钙反应, 不能用浓硫酸和无水氯化钙干燥, 可用碱石灰干燥; D. NH_3 不易分解。

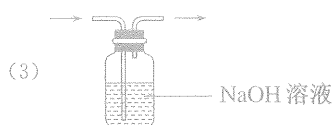
(2) 引发喷泉的方法是打开导管上的旋塞, 用热毛巾捂住烧瓶, 这时烧瓶内的温度升高, 压强变大, NH_3 进入烧杯接触水, 进而引发喷泉; 设烧瓶容积为 $V \text{ L}$, $n(\text{NH}_3) = \frac{V}{V_m} = \frac{V \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{V}{22.4} \text{ mol}$, 水充满整个烧瓶后所形成溶液的体积为 V , 溶液的物质

的浓度为 $c = \frac{n}{V} = \frac{V/22.4}{V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{1}{22.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(5) ①依据得失电子守恒和质量守恒定律可知纯碱溶液吸收法的另一产物为 NaNO_2 。② 7 mol 氮转化为 N_2 , 失去 21 mol 电子, 根据题意和得失电子守恒可得 $n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) = 6 \text{ mol}$, $2n(\text{NO}) + 4n(\text{NO}_2) = 21 \text{ mol}$, 解得 $n(\text{NO}) = 1.5 \text{ mol}$, $n(\text{NO}_2) = 4.5 \text{ mol}$, 则混合气体中 NO 和 NO_2 的物质的量之比为 1:3。

提升题

4. I. (1) 除尘 (2) C



(4) 防止 NO_2 溶于冷凝水

II. (5) $2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$

(6) 酸式滴定管、锥形瓶

(7) $\frac{23(c_1V_1 - 6c_2V_2)}{3V} \times 10^4$

(8) 偏低 偏高

5. (1) ①球形冷凝管 ② $12\text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{55-60^\circ\text{C}} 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{NO} \uparrow + 9\text{H}_2\text{O}$ ③安全瓶, 防倒吸 NaOH 溶液

(2) 溶液 pH 介于 4.0~5.0 之间 加热浓缩、冷却结晶

(3) ①滴入最后半滴 KMnO_4 溶液, 溶液变为粉红色, 且半分钟内不褪色 ②反应生成的 Mn^{2+} 是该反应的催化剂 ③ 74.8

解析: (1) ①根据图示, 仪器 a 的名称为球形冷凝管; ② 55~60 °C 下, 装置 A 中硝酸与葡萄糖发生氧化还原反应生成 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 同时生成 NO_2 和 NO , 且物质的量之比为 3:1, 根据电子得失守恒、原子守恒, 该反应的化学方程式为 $12\text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{55-60^\circ\text{C}} 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{NO} \uparrow + 9\text{H}_2\text{O}$; ③反应中生成的 NO_2 和 NO , 均为大气污染气体, 需要吸收尾气, NO_2 和 NO 被吸收时会导致倒吸, 装置 B 的作用是安全瓶, 防止倒吸, 装置 C 中盛装的试剂是 NaOH 溶液, 用于吸收 NO_2 和 NO , 发生反应为 $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; (2) 草酸铁铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 易溶于水, 常温下其水溶液的 pH 介于 4.0~5.0 之间, 则将 Fe_2O_3 在搅拌条件下溶于热的草酸溶液, 滴加氨水至 pH 介于 4.0~5.0 之间; 草酸铁铵是铵盐, 温度过高易分解, 且温度过高促进铵根离子和铁离子水解, 不能直接加热蒸干; 对提纯后的草酸溶液进行蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤并干燥, 制得草酸铁铵产品; (3) ①滴定操作是高锰酸钾溶液参与的氧化还原反应, 高锰酸钾发生氧化还原反应过程中颜色褪去, 自身可做指示剂, 滴定终点的现象是加入最后半滴高锰酸钾溶液, 溶液变为粉红色, 且半分钟内不褪色, 即为达到终点; ②滴定过程中高锰酸钾溶液被还原为 Mn^{2+} , 且随着反应进行, Mn^{2+} 的浓度增大, 反应速率加快, 说明反应生成的 Mn^{2+} 可以加快反应速率, 即 Mn^{2+} 起催化剂的作用; ③滴定过程中, 产品溶液加稀硫酸酸化后形成草酸, 草酸与高锰酸钾溶液发生氧化还原反应, 离子反应为 $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ =$

$2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$, 10.00 mL 产品溶液消耗 $n(\text{MnO}_4^-) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.012 \text{ L} = 0.0012 \text{ mol}$, 则 10.00 mL 产品溶液中 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5}{2}n(\text{MnO}_4^-) = \frac{5}{2} \times 0.0012 \text{ mol} = 0.003 \text{ mol}$, 根据物料守恒, 100 mL 产品溶液中 $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的质量 $= \frac{100}{10} \times 0.003 \text{ mol} \times \frac{1}{3} \times 374 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.74 \text{ g}$, 故产品中 $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的质量分数为 $\frac{3.74 \text{ g}}{5 \text{ g}} \times 100\% = 74.80\%$ 。

焦点2 氨及铵盐

基础题

1. (1) a b

(2) 干燥气体 控制氢气、氮气的流速



(4) 锥形瓶

(5) 不会 因为混合气体中含有大量难溶于水的氢气、氮气

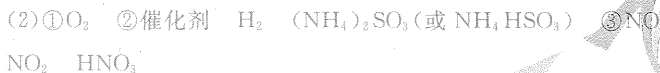
(6) 氨的氧化反应是放热反应 有红棕色气体产生



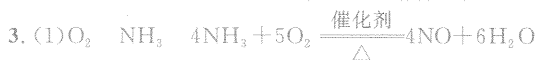
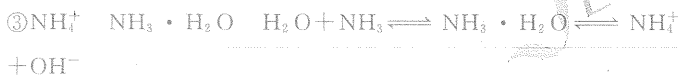
解析: (5) 工业合成氨的反应是可逆反应, 混合气体中仍存在较多未被转化的氮气、氢气, 因此不会发生倒吸现象。

(7) 氨的催化氧化生成 NO , 它在空气中与 O_2 反应, 生成红棕色的 NO_2 , 该气体溶于水生成 HNO_3 , HNO_3 与 NH_3 反应生成 NH_4NO_3 , 因此溶液中含有的离子除了 H^+ 、 OH^- , 还含有铵根、硝酸根。

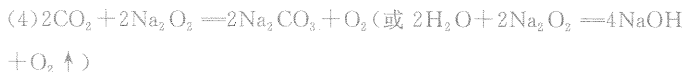
2. (1) $\text{N}::\text{N}::\text{N}$ 三角锥形



(3) ①极易溶于水 水分子和氨分子之间能形成氢键(或水分子、氨分子都是极性分子, 相似相溶或者氨与水能反应) ②烧瓶中产生红色喷泉 先打开止水夹, 再挤压胶头滴管至水进入烧瓶



(3) 除去混合气体中的水蒸气和未反应的氨气 防止倒吸

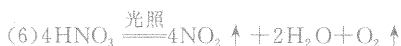


4. (1) 防止混有的杂质使催化剂“中毒”

(2) 迅速冷却使气态氨变成液氨后及时从平衡混合物中分离出来



(4) 氧化 NO (5) 1.5



(7) 铜丝逐渐变细, 有气泡产生, 试管中有红棕色气体产生, 溶液

变蓝

解析: (5) 混合气体恰好被 200 mL NaOH 溶液吸收, 根据氮原子守恒可得到如下关系: $\text{Na} \sim \text{N}$ 。因此 $c(\text{NaOH}) = \frac{0.1 \text{ mol} + 0.2 \text{ mol}}{200 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1.5 \text{ mol/L}$ 。

5. (1) 球形干燥管 (2) 量筒 (3) 排除装置中空气及多余的氯气

(4) 有利于氯气与氢氧化钠溶液反应, 有利于氨气的溶解

(5) $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (6) 溶液变蓝且半分钟内不褪色 (7) 20.00 75.00% (8) ①偏高 ②偏低

解析: I. 由图可知氯化铵与熟石灰反应生成氨气, 氯气与 NaOH 发生反应 $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, NaClO 与氨气反应可制备 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; II. 碘可氧化橡胶, 淀粉为指示剂, 且淀粉遇碘单质变蓝; 结合 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2 = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{HI} + \text{H}_2\text{O}$ 计算水合肼的质量分数, 以此来解答。(1) 盛放碱石灰的仪器的名称为干燥管; (2) 配制 30% NaOH 溶液时, 计算后称量, 在烧杯中溶解, 则所需玻璃仪器有烧杯、玻璃棒、胶头滴管和量筒, 则还需要量筒; (3) 步骤2中通入 N_2 一段时间的原因是排除空气及多余的氯气; (4) 水槽中放入冷水可降低反应容器内的温度, 有利于氯气与氢氧化钠溶液的反应, 有利于氨气的溶解; (5) NH_3 与 NaClO 反应生成 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的化学方程式为 $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$; (6) 碘能氧化橡胶管, 则碘的标准溶液盛放在酸性滴定管中; 在滴定管中装入碘标准溶液的前一步, 应进行的操作为用碘标准溶液进行润洗滴定管; 最初滴定的碘的标准液, 被 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原为 HI , 溶液不变蓝色, 则当滴入最后半滴标准液, 溶液变蓝且半分钟内不褪色, 此时为滴定终点; (7) 第1次操作消耗标准液的体积明显偏高, 应舍去, 则实际消耗的碘标准溶液平均体积为 $\frac{20.02 \text{ mL} + 19.98 \text{ mL}}{2} = 20.00 \text{ mL}$, 根据 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2 = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{HI} + \text{H}_2\text{O}$, 样品中 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 $0.02 \text{ L} \times 0.3 \text{ mol/L} \times \frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times \frac{1}{2} = 0.03 \text{ mol}$, 粗产品中水合肼的质量分数为 $\frac{0.03 \text{ mol} \times 50 \text{ g/mol}}{2 \text{ g}} \times 100\% = 75.00\%$; (8) ①若在配制碘标准溶液时, 烧杯中的溶液有少量溅出, 标准溶液的浓度降低, 消耗标准溶液的体积偏大, 则测定结果偏高;

②若在滴定终点读取滴定管刻度时, 俯视标准溶液液面, 读数偏小, 即消耗标准溶液的体积偏小, 则测定结果偏低。

提升题

6. (1) 蒸馏烧瓶 平衡气压, 使液体顺利流下

(2) 浓硫酸 防止空气中的 CO_2 和 H_2O 等进入制备装置中, 防止 Sr_3N_2 遇水分解

(3) A



(5) 滴入最后半滴标准液 NaOH 溶液, 溶液的颜色由无色变为浅红色, 且半分钟内颜色不再发生变化

(6) 97.3%

(7) BC

解析:(2)因氮化铯遇水剧烈反应,因此制备氮化铯装置前后需要连接干燥装置,制备的 N_2 需要经过干燥后才能进入装置 B,因此广口瓶中盛放液体为浓硫酸,作用是干燥 N_2 ;碱石灰的作用是防止空气中的水分进入制备装置;

(3)实验时需要先点燃 A 处的酒精灯,利用产生的 N_2 将装置中的空气排净,再点燃 B 处的酒精灯制备氮化铯;

(6)200 mL 盐酸被 NaOH 和 NH_3 消耗,200 mL 盐酸中与 NaOH 反应的 HCl 的物质的量为: $1.000\ 0\ \text{mol/L} \times 16 \times 10^{-3}\ \text{L} \times \frac{200}{20} = 0.16\ \text{mol}$,与 NH_3 反应的 HCl 的物质的量为: $1.000\ 0\ \text{mol/L} \times 200 \times 10^{-3}\ \text{L} - 0.16\ \text{mol} = 0.04\ \text{mol}$,即 NH_3 的物质的量为 0.04 mol,根据化学方程式 $Sr_3N_2 + 6H_2O \xrightarrow{\Delta} 3Sr(OH)_2 + 2NH_3 \uparrow$,氮化铯的物质的量为 0.02 mol,样品的纯度为: $\frac{0.02\ \text{mol} \times (88 \times 3 + 14 \times 2)\ \text{g/mol}}{6.0\ \text{g}} \times 100\% \approx 97.3\%$ 。

(7)A. 锥形瓶洗涤干净后未干燥,直接装入待测液,不影响滴定结果;B. 滴定时未用 NaOH 标准溶液润洗滴定管,则消耗的 NaOH 溶液体积偏大,即与 NaOH 溶液反应的 HCl 的物质的量偏多,与 NH_3 反应的 HCl 的物质的量偏少,计算结果偏低;C. 滴定前滴定管尖嘴处有气泡,滴定结束后气泡消失,消耗的 NaOH 溶液的体积偏大,即与 NaOH 溶液反应的 HCl 的物质的量偏多,与 NH_3 反应的 HCl 的物质的量偏少,计算结果偏低;D. 读数时,滴定前平视,滴定后俯视,消耗的 NaOH 溶液体积偏小,即与 NaOH 溶液反应的 HCl 的物质的量偏少,与 NH_3 反应的 HCl 的物质的量偏多,计算结果偏高。

7. (1)关闭止水夹,向长颈漏斗中加水至长颈漏斗中液面高于试管中液面,静置一段时间,观察液面高度差是否变化

(2)碱石灰 浓硫酸

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

(4)防止氨基甲酸铵分解,促进生成氨基甲酸铵反应正向移动

(5)关闭止水夹,熄灭酒精灯 过滤

(6) $H_2NCOONH_4 + Ca(OH)_2 + H_2O = CaCO_3 \downarrow + 2NH_3 \cdot H_2O$
79.80%

8. (1) $t\text{-BuOH} + HNO_2 \xrightarrow{40^\circ C} t\text{-BuNO}_2 + H_2O$

(2)①恒压滴液漏斗

② $t\text{-BuNO}_2 + NaOH + N_2H_4 = NaN_3 + 2H_2O + t\text{-BuOH}$

③水浴加热 ④降低叠氮化钠的溶解度,防止产物的损失

(3)65% b

(4) $ClO^- + 2N_3^- + H_2O = Cl^- + 2OH^- + 3N_2 \uparrow$

解析:(1)亚硝酸与叔丁醇($t\text{-BuOH}$)在 $40^\circ C$ 左右生成亚硝酸叔丁酯和水,反应为 $t\text{-BuOH} + HNO_2 \xrightarrow{40^\circ C} t\text{-BuNO}_2 + H_2O$;

(2)①装置 a 为恒压滴液漏斗;②亚硝酸叔丁酯($t\text{-BuNO}_2$)与 N_2H_4 、氢氧化钠溶液混合反应制备叠氮化钠,反应方程式为 $t\text{-BuNO}_2 + NaOH + N_2H_4 = NaN_3 + 2H_2O + t\text{-BuOH}$;③该反应需控制温度在 $65^\circ C$,防止温度过高可采用的实验措施是水浴加热;④叠氮化钠易溶于水,微溶于乙醇,低温下溶解度降低,用乙醇

洗涤溶质损失更少;

(3) Ce^{4+} 的物质的量为 $0.10\ \text{mol} \cdot L^{-1} \times 0.04\ \text{L} = 0.004\ \text{mol}$,分别与 N_3^- 和 Fe^{2+} 反应。反应剩余的 Ce^{4+} 与 Fe^{2+} 按 1:1 反应,共消耗 Fe^{2+} 的物质的量为 $0.10\ \text{mol} \cdot L^{-1} \times 0.02\ \text{L} = 0.002\ \text{mol}$,则与 N_3^- 按 1:1 反应的物质的量为 $0.004\ \text{mol} - 0.002\ \text{mol} = 0.002\ \text{mol}$,即 10 mL 所取溶液中有 0.002 mol N_3^- ,100 mL 溶液中有 0.02 mol N_3^- ,即 1.3 g NaN_3 ,所以样品中叠氮化钠的质量分数为 $\frac{1.3\ \text{g}}{2.0\ \text{g}} \times 100\% = 65\%$;a. $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 溶液实际取量大于

40.00 mL,消耗的硫酸亚铁铵标准液体积增大,计算叠氮化钠溶液浓度偏小,导致产率偏低,故 a 错误;b. 滴定前无气泡,终点时出现气泡,则读数体积为实际溶液体积减气泡体积,硫酸亚铁铵标准液读数体积偏小,计算的叠氮化钠溶液浓度偏大,故 b 正确;

(4)次氯酸钠溶液与叠氮化钠溶液反应后碱性明显增强,生成氢氧化钠,且产生无色无味的无毒气体,则为氮气,离子方程式为: $ClO^- + 2N_3^- + H_2O = Cl^- + 2OH^- + 3N_2 \uparrow$ 。

专题二十一 无机推断

焦点 1 选择型推断

基础题

1. A 同周期元素自左向右,元素的非金属性增强,第一电离能呈现增大趋势(第 II A 族大于第 III A 族,第 V A 族大于第 VI A 族)。综上可分析出: H_3PO_4 的酸性强于 H_2SiO_3 ;磷元素的第一电离能大于硫元素; SiH_4 的热稳定性弱于 PH_3 ;单晶硅为共价晶体,红磷为分子晶体,所以单晶硅的熔点更高。

2. B. X、Y、Z 同为第三周期元素,X 的最高价氧化物对应的水化物的 pH 为 13.00,说明该物质为一元强碱,为氢氧化钠,则 X 为 Na;0.1 mol/L Z 的最高价氧化物对应的水化物的 pH 为 0.70,说明该物质为多元强酸,该酸为硫酸,则 Z 为 S;0.1 mol/L Y 的最高价氧化物对应的水化物的 pH 为 1.57,说明该物质为一种弱酸,且 Y 的原子序数小于 Z,则 Y 为 P。A. 同周期元素自左向右原子半径逐渐减小,即 $r(Na) > r(P)$;B. 同一周期元素从左向右元素的电负性依次增大,即 $\chi(S) > \chi(P)$;C. Y 的最高价氧化物对应的水化物为 H_3PO_4 ,其浓度为 0.1 mol/L 时溶液的 $pH = 1.57$,可知 H_3PO_4 是一种弱电解质。

3. B 若为钠,a、b、c 对应的物质分别为:钠、氧化钠(过氧化钠)、氢氧化钠;若为铜,a、b、d、e 对应物质分别为:铜、氧化亚铜、氢氧化铜、氧化铜。A. 可存在 $c(NaOH) \rightarrow d[Cu(OH)_2] \rightarrow e(CuO)$ 的转化;B. 能与 H_2O 反应生成 c(NaOH) 的物质可以是 a(Na) 或 b(Na_2O 、 Na_2O_2);C. 新制 $Cu(OH)_2$ 可用于检验葡萄糖中的醛基;D. 若 b 能与 H_2O 反应生成 O_2 ,则 b 为 Na_2O_2 ,含非极性键和离子键。

4. B 元素 B 的价层电子排布式为 $ns^n np^{2n}$,即 $2s^2 2p^4$,则 B 为氧。A 的原子序数小于 B,且 A 最高能级的不同轨道中均有电子且自旋方向相同,则 A 元素原子的 2p 轨道上有 3 个自旋方向相同的电子,A 为氮。根据 C 的部分电离能可知,元素 C 失去 3 个电子后很难再失去电子,即最外层的电子数为 3。元素 D 的原子最外层只有

一个电子,其次外层内所有轨道的电子均成对,此时结合原子序数 $B < C < D$ 可推出 C 为铝, D 为铜。B. 可通过电解熔融的 Al_2O_3 制备铝单质; C. 氧的非金属性强于氮,因此两种元素形成的最简单氢化物中,稳定性更好的为 H_2O ; D. 原子核外电子空间运动状态的数目,就是原子轨道的数目。基态铜原子的核外电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^1$, 这些电子填充在 15 个轨道中,因此基态铜原子的核外电子有 15 种空间运动状态。

5. C 由图中位置关系及 X 元素基态原子的最外层电子排布式为 $2s^2 2p^4$ 可知 X 为氧元素, Y 为磷元素, Z 为硫元素, W 为氯元素。 S^{2-} 与 Cl^- 核外电子排布相同,离子半径: $r(S^{2-}) > r(Cl^-)$ 。

6. D X、Y、Z、W 均为常见的短周期主族元素, Y 为 C, 由常温下,其最高价氧化物对应的水化物溶液(浓度均为 0.01 mol/L)的 pH、原子半径可知, X 对应最高价含氧酸的酸性大于碳酸,且原子半径小于 C, 则 X 为 N; Z 的原子半径大于 C, Z 的最高价含氧酸为一元强酸, 则 Z 为 Cl; W 的原子半径最大, 且 0.01 mol/L W 的最高价氧化物对应的水化物溶液的 pH 为 12, 可知 W 为 Na。A. S 的原子半径比 C 的原子半径大, 且硫酸为二元酸, X 不可能为 S; B. Y 的最高价氧化物为 CO_2 , CO_2 为共价化合物, 其电子式为: $\ddot{O}::C::\ddot{O}::$; C. W 的最高价氧化物对应的水化物为 NaOH, 含离子键和共价键; D. Z 为 Cl, 最高价为 +7 价, 最高价氧化物对应水化物的化学式为 $HClO_4$ 。

7. A A. CaH_2 和水反应生成氢氧化钙和氢气, 化合物 ZW_2 与水剧烈反应, 生成白色糊状物, 并产生可燃性气体单质, Z 是 Ca 元素、W 是 H 元素, ZW_2 是 CaH_2 , 属于离子化合物, 只含有离子键, 电子式是 $[H:]^-Ca^{2+}[H:]^-$; B. X 的最高正价与最低负价代数和为 4, X 是第 VIA 族元素, X、Y 同周期, 则 X 是 S、Y 是 Cl, W 和 Y 单质的沸点: $H_2 < Cl_2$; C. 非金属性 $Cl > S$, 简单氢化物的热稳定性: $HCl > H_2S$; D. H_2SO_4 为强酸、 H_2SO_3 为中强酸。

提升题

8. A 由化合价和物质的分类可知, a 为 H_2S , b 为 S, c 为 SO_2 , d 为 H_2SO_4 , e 为含 +4 价硫元素的盐, 如 Na_2SO_3 。A. 元素的非金属性硫比氧弱, 所以最简单氢化物的稳定性 H_2S 弱于 H_2O ; C. S 的非金属性比 Cl 弱, 所以最高价氧化物对应水化物的酸性 H_2SO_4 弱于 $HClO_4$; D. e 中硫元素为 +4 价, 处于中间价态。据此可知 e 具有氧化性、还原性。

9. D 根据题意, 4 种短周期元素中, Z 的原子序数最大, 且能形成 Z^+ , 则 Z 为钠元素, W 的原子序数最小, 且形成 1 个化学键, W 为氢元素, 再由 4 中元素的原子序数之和为 24, 结合化合物中 X 与 Y 的成键数, 可知 X 为硼元素, Y 为氮元素。A. 该化合物中, H、B、N 之间均为共价键; B. Z 为 Na, Na 既能与水反应, 也可与甲醇反应; C. 4 种元素的电负性 $Na < B < H < N$; D. BF_3 中 B 原子不满足 8 电子稳定结构。

10. C 结合图示, X 形成 2 个共价键达稳定结构, 说明 X 最外层有 6 个电子, X 和 Q 位于同一主族, X 为氧元素, Q 为硫元素; 硫原子和氧原子之间形成配位键(硫原子提供孤电子对, 氧原子提供空轨道), Z 形成 1 个共价键, 说明 Z 最外层有 7 个电子, 且原子序数

大于 X 小于 Q, Z 为氟元素; Y 和 Z 的原子序数之和与 Q 相等, Y 的原子序数为 7, 则 Y 为氮元素; 该化合物为离子化合物, W 为 +1 价阳离子, W 为锂元素。A. 原子半径 $Q > W > Y > X > Z$; B. H_2O 与 HF 都存在分子间氢键, 沸点 $H_2O > HF > H_2S$; C. SO_2 与 NO_2 均能与 NaOH 溶液反应; D. 阴离子中 S 原子不满足 8 电子稳定结构。

11. D X、Y、Z、W 是原子序数依次增大的四种短周期元素, A、B、C、D、F 都是由其中的两种或三种元素组成的化合物, 其中 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ D 溶液的 pH 为 13 ($25^\circ C$), 则 D 是一元强碱, 其含有的金属元素在短周期, 故 D 为 NaOH, 由反应: $A + B = D + E$, 根据元素守恒可知, A、B 两种物质至少共含有 H、O、Na 元素, 结合原子序数可知 X 为 H 元素, 而 E 是由 Z 组成的单质, 由发生反应可知, E 不能是 Na, 故 W 为 Na, 该反应是 Na_2O_2 与水反应生成 NaOH 与 O_2 , Z 为 O 元素、E 为 O_2 , 再根据反应: $B + C = E + F$, 可知 B 为 Na_2O_2 , C 是 CO_2 , F 是 Na_2CO_3 , 则 Y 为 C 元素, A 为 H_2O 。A. B 为 Na_2O_2 , 由 Na^+ 与 O_2^{2-} 构成, 晶体中阴、阳离子个数比为 1:2; B. F 是 Na_2CO_3 , D 是 NaOH, 二者等浓度的溶液中, 由于 CO_3^{2-} 水解生成 HCO_3^- 和 OH^- , 故碳酸钠溶液中阴离子总的物质的量较大; C. B 与 A 发生反应为: $2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2 \uparrow$, B 与 C 发生反应: $2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$, 反应中过氧化钠均起氧化剂、还原剂作用, 各占一半, 故 $0.1 \text{ mol } Na_2O_2$ 反应转移的电子均为 $0.1 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 2 = 0.1 \text{ mol}$, 转移电子数均为 $0.1 N_A$; D. Y、Z 形成的简单氢化物分别为: CH_4 、 H_2O , 由于非金属性 $C < O$, 故稳定性: $CH_4 < H_2O$, 与水分子之间存在氢键无关。

焦点 2 文字论述型推断

基础题

- (1) C H_2SO_4 (浓)
- (2) $3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- = 3Cu^{2+} + 2NO \uparrow + 4H_2O$ 氧化性 酸性
- (3) NH_3 $CaCl_2$ 把湿润的红色石蕊试纸靠近气体, 若试纸变蓝, 则证明该气体为氨气
- (1) 第三周期第 VIIA 族
- (2) Si
- (3) ac
- (4) $Si(s) + 2Cl_2(g) = SiCl_4(l) \quad \Delta H = -687 \text{ kJ/mol}$
- (5) $H: \overset{\cdot\cdot}{C} :: \overset{\cdot\cdot}{C} :: \overset{\cdot\cdot}{C} :: H$ $Mg_2C_3 + 4H_2O = 2Mg(OH)_2 + C_3H_4 \uparrow$
- (6) NO 0.9 mol ; NO_2 1.3 mol 2 mol

解析: (4) 该烃分子中碳氢质量比为 9:1, 因此 C、H 的物质的量之比为 $\frac{9}{12} : \frac{1}{1} = 3:4$, 根据“碳与镁生成的 1 mol 化合物 Q 与水反应生成 2 mol $Mg(OH)_2$ 和 1 mol 烃”可知该烃的化学式为 C_3H_4 , Q

的化学式为 Mg_2C_3 , C_3H_4 的电子式为 $H:\overset{\cdot\cdot}{C}::\overset{\cdot\cdot}{C}::\overset{\cdot\cdot}{C}:H$ 。

(5) 铜与一定浓度的硝酸和硫酸的混合酸反应, 生成的盐只有硫酸铜, 同时生成两种气体的相对分子质量都小于 50, 两种气体为 NO、

NO_2 , 最终转化为 NaNO_3 , 1 mol 氧气参与反应转移电子的物质的量为 4 mol, 设 NO 、 NO_2 的物质的量分别为 x 、 y , 根据 Na 、 N 守恒得 $x+y=2$ ①, 根据电子守恒得 $3x+y=4$ ②, 联立方程解得: $x=0.9 \text{ mol}$, $y=1.3 \text{ mol}$, 根据电子守恒: $n(\text{CuSO}_4)=2 \text{ mol}$ 。

3. (1) $\text{N} < \text{C} < \text{Si}$ $\text{N} > \text{C} > \text{Si}$

(2) NH_3 分子之间能形成氢键, 所以氨的沸点较高, 容易液化 sp^3 杂化 三角锥形

(3) $3\text{d}^6 4\text{s}^2$ (4) 原子或共价 (5) 6 $\frac{224}{N_A a^3}$

解析: A、B、C、D、E 代表原子序数依次增大的前四周期元素, 其中 A 和 C 为同一主族, C 常用于制作半导体器件和集成电路, 则 C 为 Si, 故 A 为碳; B 的简单氢化物 M 的水溶液呈碱性, 则 B 为 N 元素, M 为 NH_3 ; E 元素的正三价离子的 3d 亚层为半充满, 则 E 元素原子价电子排布式为 $3\text{d}^6 4\text{s}^2$, 故 E 为 Fe; D 被称为“未来金属”, 其在周期表中位于第四周期第 IVB 族, 则 D 为 Ti。

(1) A、B、C 分别为 C、N、Si, 同周期自左而右原子半径减小, 同主族自上而下原子半径增大, 故原子半径由小到大的顺序为: $\text{N} < \text{C} < \text{Si}$, 同周期自左而右电负性增大, 同主族自上而下电负性减小, 故电负性由大到小的顺序为: $\text{N} > \text{C} > \text{Si}$;

(2) B 为 N 元素, B 的简单氢化物为 NH_3 , NH_3 分子之间形成氢键, 沸点较高, 所以易液化; 氨气分子中 N 原子形成 3 个 N—H 键, 含有 1 对孤电子对, 杂化轨道数目为 4, N 原子采取 sp^3 杂化; 分子的 VSEPR 模型为四面体形, 忽略孤电子对可得微粒空间构型为三角锥形;

(3) E 元素的正三价离子的 3d 轨道为半充满, 说明 E 元素原子 3d 能级有 6 个电子, 4s 能级有 2 个电子, 故 E 元素基态原子价层电子排布式为 $3\text{d}^6 4\text{s}^2$;

(4) B 和 C 形成的化合物常用作高温耐火材料, 化学性质稳定, 可推断为原子晶体(或共价晶体);

(5) 根据晶胞结构可知, D 周围与 D 等距且最近的 O 有 6 个, 则该晶体中 D 的配位数为 6; E 为 Fe, 则一个晶胞中, 含有 Fe 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 不妨取 1 mol 这样的晶胞, 则 1 mol 晶胞的质量为 $m = 4 \times 56 \text{ g} = 224 \text{ g}$, 一个晶胞的体积为 $V = a^3 \text{ cm}^3$, 1 mol 晶胞即有 N_A 个晶胞, 1 mol 晶胞的体积为 $(N_A \cdot a^3) \text{ cm}^3$, 所以晶体密度 $\rho = \frac{224}{N_A a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

4. (1) $[\text{Ar}]3\text{d}^{10} 4\text{s}^1$ ds

(2) $\text{C} < \text{O} < \text{N}$ (3) 3 : 4

(4) $8\text{Fe} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{640^\circ\text{C}} 2\text{Fe}_4\text{N} + 3\text{H}_2$

(5) 4 $\frac{388}{\rho \cdot N_A}$

解析: A、B、C、D、E、F 为原子序数依次增大的六种元素, 均位于元素周期表的前四周期, B 元素含有 3 个能级, 且每个能级所含的电子数相同, 则 B 核外电子排布为 $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^2$, 故 B 为碳元素; D 的原子核外有 8 个运动状态不同的电子, 则 D 为 O 元素; C 的原子序数介于碳、氧之间, 故 C 为 N 元素; E 元素与 F 元素处于同一周期相

邻的族, 它们的原子序数相差 3, 二者只能处于第四周期, 且 E 元素的基态原子有 4 个未成对电子, 即 E 的外围电子排布为 $3\text{d}^6 4\text{s}^2$, 则 E 为 Fe, F 为 Cu, B、C、D 均可与 A 形成 10 电子微粒, 结合常见的 10 电子微粒可知 A 为 H, 据此分析解答。

(1) F 为 Cu, 原子序数为 29, 核外电子排布为 2、8、18、1, 电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10} 4\text{s}^1$, 由价电子排布可知 Cu 属于 ds 区元素;

(2) B 为 C, C 为 N, D 为 O, 属于同周期元素, 同周期元素第一电离能从左到右呈增大趋势, 但 N 的最外层为半满稳定状态, 其第一电离能大于 O, 故三者第一电离能由小到大的顺序为 $\text{C} < \text{O} < \text{N}$;

(3) $(\text{BC})_2$ 为 $(\text{CN})_2$, 分子中每个原子最外层都达到 8 电子稳定结构, 可知该分子结构式为 $\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$, 由结构可知, σ 键和 π 键的个数分别为 3 和 4, 故答案为 3 : 4;

(4) E 的单质为 Fe, C 的氢化物为 NH_3 , 两者在 640°C 可发生置换反应, 产物之一的晶胞结构如图 1, 由晶胞结构可知 Fe 有 8 个位于顶点, 6 个位于面心, 则 Fe 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, N 位于晶胞体心, 个数为 1, 故该产物的化学式为 Fe_4N , 则另一产物为氢气, 则该反应方程式为: $8\text{Fe} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{640^\circ\text{C}} 2\text{Fe}_4\text{N} + 3\text{H}_2$;

(5) 由图 2 可知 a 有 8 个位于顶点, 6 个位于面心, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, b 有 4 个位于晶胞体内, 个数为 4, 该晶胞的化学式为

ZnS , 由晶胞结构可知每个 Zn^{2+} 周围等距且最近的 S^{2-} 有四个, 则 Zn^{2+} 的配位数为 4, 结合化学式可知 S^{2-} 的配位数为 4, 晶胞的质量

$m = \frac{4M(\text{ZnS})}{N_A} = \frac{388}{N_A} \text{ g}$, 晶胞的体积 $V = \frac{m}{\rho} = \frac{\frac{388}{N_A} \text{ g}}{\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = \frac{388}{\rho \cdot N_A} \text{ cm}^3$ 。

5. (1) II IV A

(2) $< >$

(3) 平面三角形

(4) $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^5$ (或 $[\text{Ar}]3\text{d}^5$) $3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$

解析: 前四周期元素 X、Y、Z、W, 原子序数依次增大, X 原子基态时 L 层中 p 轨道电子数与 s 轨道电子数相同, 即电子排布式为: $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^2$, 则 X 为 C 元素; Y 原子基态时 2p 原子轨道上有 3 个未成对的电子, 即电子排布式为: $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^3$, 则 Y 为 N 元素; Z 有多种氧化物, 其中一种红棕色氧化物可作涂料, 则 Z 为 Fe 元素; W 位于第四周期, 其原子最外层只有 1 个电子, 且内层都处于全充满状态, 即电子排布式为: $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^{10} 4\text{s}^1$, 则 W 为 Cu 元素。

(1) X 为 C 元素, 位于周期表的第二周期第 IV A 族。

(2) X 为 C 元素, Y 为 N 元素, N 元素的基态原子的电子排布式为: $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^3$, p 轨道处于半充满状态, 较稳定, 第一电离能: $\text{C} < \text{N}$; 同周期, 从左到右, 原子半径减小, 原子半径: $\text{C} > \text{N}$ 。

(3) Y 为 N 元素, 其最高价氧化物对应水化物为 HNO_3 , 酸根离子为 NO_3^- , 中心原子 N 原子的孤对电子数为: $\frac{(6-3 \times 2)}{2} = 0$, 价电子对数为 3, 其空间构型是平面三角形。

(4) Z 为 Fe 元素, Fe^{3+} 基态核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ 或 $[\text{Ar}]3d^5$, 用铁氰化钾溶液检验 Fe^{2+} 的离子方程式为: $3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$ 。

6. (1) CH_4 (其他答案合理即可) (2) 4 (3) 孤电子对

(4) 甲醛 sp^2 杂化 3 (5) $\text{Si} < \text{C} < \text{N}$

解析: X、Y、Z、E、F 五种元素的原子序数依次递增。根据①F 位于周期表中第四周期第 I B 族可判断其为 Cu; 根据②E 的氧化物是光导纤维的主要成分可判断 E 为 Si; 根据④X 是形成化合物种类最多的元素可判断 X 为 C; 根据③Y 原子核外 L 层电子数为奇数且原子序数比 X 的大可判断其属于第二周期的元素, 可能为 N 或 F; 根据⑤Z 的原子 p 轨道的电子数为 4 推测出 Z 可能为 O 或 S, 但 E 的原子序数大于 Z, 则 E 为 Si, 所以 Z 只能为 O, 处于 C 和 O 之间的 Y 只能为 N, 所以 X、Y、Z、E、F 分别为 C、N、O、Si、Cu, 据此解题。(1) X 为 C, 元素形成的氢化物有很多, 有烷烃、烯烃、炔烃等, 其中一种的化学式为 CH_4 ; (2) F_2Z 为 Cu_2O , 根据化学式中原子个数比 $\text{Cu} : \text{O} = 2 : 1$, 然后算出图中该晶胞的黑球个数为: $1 \times 4 = 4$,

白球个数为: $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$, 所以黑球代表的是 Cu 原子, 白球代表的是 O 原子, 所以该晶胞中所包含的 Cu 原子数目为 4 个;

(3) 在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子中, F^{2+} 的空轨道接受 NH_3 的氮原子提供的孤电子对形成配位键;

(4) 常温下 C、O 和氢元素按原子数目 1 : 1 : 2 形成的气态常见物质 A 是甲醛, 甲醛分子中 C 原子可以形成四个化学键, 双键中含有一条 σ 键和一条 π 键, 两条 C—H 单键都是 σ 键, 所以 σ 键数 = $2 + 1 = 3$, 杂化轨道数 = σ 键数 + 孤对电子数 (C 无孤对电子, 所以孤对电子数为 0), 所以杂化轨道数 = 3, 为 sp^2 杂化, 1 mol HCHO 分子中 σ 键的数目为 $3N_A$;

(5) X、Y、E 三种元素分别为 C、N、Si, 同一周期元素, 电离能随电荷数增加呈增大趋势, 但第 II A 族和第 V A 族元素大于相邻元素的电离能, 同族元素从上到下第一电离能变小, C、N、Si 的第一电离能数值由小到大的顺序为: $\text{Si} < \text{C} < \text{N}$ 。

提升题

7. (1) Fe、Ni (2) $\text{N} > \text{O} > \text{C}$

(3) 第四周期第 VIII 族 4 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ (或 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$)

共价

(4) 水和氨气分子间能形成氢键、水和氨气分子都是极性分子、水和氨气能反应

(5) 三角锥形 sp^3 杂化

解析: 根据元素周期表结构可知, ①~⑩号元素分别为氢元素、碳元素、氮元素、氧元素、钠元素、磷元素、硫元素、铁元素、镍元素、铜元素;

(1) d 区包括 III B 族~VIII 族、第 VIII 族, 则上述元素中属于 d 区的元素有 Fe 和 Ni;

(2) 同周期主族元素随原子序数增大第一电离能呈增大趋势, N 原子 2p 轨道为半充满稳定状态, 第一电离能高于同周期相邻元素, 故第一电离能 $\text{N} > \text{O}$, 则第一电离能大小顺序为: $\text{N} > \text{O} > \text{C}$;

(3) ⑧号元素为 Fe, 根据元素周期表结构可知, Fe 位于第四周期第

VIII 族, 核电荷数为 26, 其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 价

电子排布图为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline 3d & & & & & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline 4s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$, 则原子核外未成对电子数为

4; ⑩为 Cu, 原子序数为 29, 其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$; 已知元素⑩和⑦的电负性分别为 1.9 和 2.5, 二者电负性之差为 $0.6 < 1.7$, 则⑩与⑦形成的化合物属于共价化合物;

(4) ③号元素原子与①号元素原子形成的原子个数比为 1 : 3 的分子 X 为氨气, 氨气为极性分子; ①与④形成的化合物 Y 为水, 由于水和氨气分子间能形成氢键、水和氨气分子都是极性分子、水和氨气可以发生反应, 所以氨气在水中的溶解度很大;

(5) ④号和⑦号元素组成的原子个数比为 3 : 1 的 -2 价阴离子为 SO_3^{2-} , 中心原子价层电子对数为 $3 + \frac{6 + 2 - 2 \times 3}{2} = 4$, 其中有 1 个孤电子对, 则空间构型为三角锥形, 杂化类型是 sp^3 杂化。

8. (1) $3d^{10} 4s^1$ 球 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$

(2) 3

(3) 2.408×10^{24} $4\text{HF} + \text{SiO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4 \uparrow$

(4) 氨分子间存在氢键

(5) $3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{AlO}_2^- = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$

(6) BC

(7) GaF_3 GaF_3 是离子晶体, 而 GaCl_3 为分子晶体

(8) $2\text{C}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{TiO}_2(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{TiCl}_4(\text{l})$

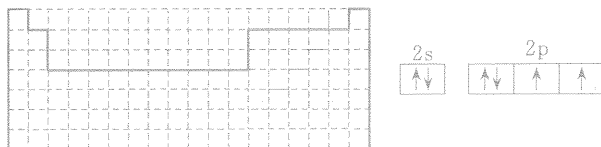
$\Delta H = -85.6 \text{ kJ/mol}$

解析: (2) 第二周期元素中第一电离能介于 B、N 之间的元素为 Be、C、O。

(3) ③、⑥元素形成的共价化合物为 SiO_2 , 1 mol SiO_2 中含有 4 mol Si—O 键, 且为 σ 键。因此, 1 mol SiO_2 中含有的 σ 键的个数为 $4N_A$, 即 2.408×10^{24} 个。

(6) A. H_2O 的沸点高于 H_2S , 是因为 H_2O 可形成分子间氢键, 与元素周期律无关; D. 同周期元素自左向右, 元素的电负性依次增大, 则电负性 $\chi(\text{O}) > \chi(\text{N})$ 。

9. (1)



(2) 高氯酸 $[\text{Cl} : \text{O} : \text{O} : \text{O} : \text{O}]^-$

(3) $2\text{NaCl}(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$

$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

(4) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$

(5) $4\text{Fe}^{2+} + 8\text{K}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 16\text{K}^+ + 3\text{O}_2 \uparrow + 8\text{OH}^-$

解析: (1) 同一周期从左到右, 元素的非金属性增强; 同主族从上到下, 元素的非金属性逐渐减弱, 则①~⑨元素中, 非金属性最强的

元素为 O, 价电子排布图为: $\begin{array}{|c|c|} \hline 2s & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \uparrow \\ \hline \end{array}$

(2) S、Cl 的非金属性: $S < Cl$, 则最高价氧化物的水化物中酸性较强的是高氯酸; C、N 原子个数比为 1 : 1 的负一价阴离子为 CN^- , CN^- 与 N_2 属于等电子体, CN^- 中碳氮之间为三键, 其电子式为 $[: C : : N :]^-$

(3) ⑤单质为金属钠, 工业上通过电解熔融 NaCl 制取 Na, 反应方程式为: $2NaCl(熔融) \xrightarrow{\text{电解}} 2Na + Cl_2 \uparrow$; ③的气态氢化物为氨气, 实验室制取氨气的化学方程式为: $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} CaCl_2 + 2NH_3 \uparrow + 2H_2O$;

(4) 元素①、③、⑦分别为 H、N、Cl, H、N、Cl 组成的既含离子键又含共价键, 且水溶液呈酸性的化合物为氯化铵, 铵根水解显酸性, 离子方程式为 $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$;

(5) 元素④(O)和⑨(K)可以形成原子个数之比为 1 : 1 的化合物 A 为 K_2O_2 , 向硫酸亚铁溶液中加入 K_2O_2 生成红褐色沉淀为 $Fe(OH)_3$, 若反应后溶液中氢氧化钾和硫酸钾的质量比为 56 : 87, 则 $n(KOH) : n(K_2SO_4) = \frac{56}{56} : \frac{87}{174} = 2 : 1$, 反应方程式为 $8K_2O_2 + 4FeSO_4 + 10H_2O = 8KOH + 4K_2SO_4 + 4Fe(OH)_3 \downarrow + 3O_2 \uparrow$, 则离子方程式为: $4Fe^{2+} + 8K_2O_2 + 10H_2O = 4Fe(OH)_3 \downarrow + 16K^+ + 3O_2 \uparrow + 8OH^-$ 。

专题二十二 生命健康与自然资源

焦点 1 金属矿物和海水资源利用

基础题

1. A 鍍金高士图银杯其主体材料为银, 属于金属材料。
2. A
3. D A. 镁铝合金硬度大, 密度小, 可用来制飞机外壳, 与合金熔点低无关; B. 二氧化硫具有还原性, 葡萄酒中有少量 SO_2 可以作抗氧化剂; C. 二氧化硅具有良好的光学特性, 可以用于制造光导纤维; D. 铁粉具有还原性, 放在食品袋中可以防止食品氧化变质。
4. A
5. C C. SiO_2 不属于金属氧化物。

提升题

6. B A. 电解精炼铜时, 粗铜作阳极, 发生氧化反应生成 Cu^{2+} 进入溶液; B. 生产铝、铜、高纯硅的过程中均生成了单质, 元素的化合价发生了变化, 属于氧化还原反应, 制玻璃时涉及的反应为 $SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{高温}} Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$, $SiO_2 + CaCO_3 \xrightarrow{\text{高温}} CaSiO_3 + CO_2 \uparrow$ 反应的过程中元素的化合价未发生变化, 不属于氧化还原反应; C. SO_2 可以转化成 SO_3 , 进而生成 H_2SO_4 , FeO 与 CO 在高温下可以冶炼铁; D. $SiHCl_3$ 的正负电荷中心不重合, 为极性分子。
7. B 由题给流程可知, 足量氯气与海水中的溴离子发生置换反应生成溴, 用热空气将生成的溴吹出, 用二氧化硫的水溶液吸收吹出的溴, 溴与二氧化硫水溶液反应生成硫酸和氢溴酸, 向硫酸和氢溴酸中通入氯气, 氯气与溶液中氢溴酸发生置换反应生成溴, 用合适的有机溶剂萃取溴水中的溴, 分液得到溴的有机溶液, 蒸馏有机溶液得到液溴。A. 电解饱和氯化钠溶液可以生成氢氧化钠、氢气和氯气, 则氧化 1 所用的氯气可通过电解饱和氯化钠溶液制得; B. 由分

析可知, 向海水中通入足量氯气, 则吹出后剩余溶液中不可能存在大量溴离子; C. 吸收过程发生的反应为溴与二氧化硫水溶液反应生成硫酸和氢溴酸, 反应的离子方程式为 $SO_2 + Br_2 + 2H_2O = 4H^+ + 2Br^- + SO_4^{2-}$; D. 由分析可知, 氧化 2 所得溶液可通过萃取、分液的方法分离出溴。

焦点 2 煤、石油、天然气的综合利用和绿色化学

基础题

1. A A. 石油的分馏, 是利用沸点的差异, 将石油制成汽油、煤油、柴油等产品的过程, 它属于物理变化。
2. C A. 用石墨纤维和硅制成的太阳能电池复合材料, 属于无机非金属材料; B. 温控涂层材料的成分聚酰胺, 属于高分子材料; C. 用钛合金做的车轮材料, 属于金属材料; D. 探测仪镜头材料用的二氧化硅, 属于无机非金属材料。
3. D A. 石墨烯是只有一个碳原子直径厚度的单层石墨, 为新型无机非金属材料; B. 高纯铝硬度和强度较小, 不适合制造机器零件等; C. 人造太阳使用的氘、氚、氦互为同位素, 是不同的核素; D. 单三键交替碳环 C_{18} 为单质。

提升题

4. D A. “地沟油”属于酯类物质, 汽油属于烃类物质。因此通过蒸馏“地沟油”得不到汽油; B. 目前淡化海水的方法主要有蒸馏法、电渗析法、离子交换法等; C. 碘酒使蛋白质发生变性, 具有消毒作用。
5. C C. 碳纤维材料属于无机非金属材料。
6. A
7. D A. 二氧化硅对光具有良好的全反射作用, 则用于制作光导纤维, 而 Si 为半导体材料可作光电池材料; B. 煤经过气化生成水煤气, 液化生成甲醇等, 都有新物质生成, 都是化学变化; C. 乙酰胺 $(CH_3-C(=O)-NH_2)$ 分子式为 C_2H_5NO , 甘氨酸分子式为 $C_2H_5NO_2$, 二者分子式不同, 结构也不同, 则化学性质不相同; D. 用乙醚从青蒿中提取出对治疗疟疾有特效的青蒿素, 利用溶解性差异分离, 为萃取分液法。

焦点 3 化学与生活

基础题

1. C 麸为麦子的外壳, 其主要成分为纤维素。
2. D A. 氮化铝属于新型无机材料; B. 铝合金属于金属材料; C. 光导纤维的主要成分是 SiO_2 , 它属于无机非金属材料。
3. C C. 肉的主要成分为蛋白质、脂肪。血包括血浆和血细胞。血浆中主要成分为水, 还包括少量的脂肪、蛋白质。
4. C
5. D A. 蛋白质灼烧产生烧焦羽毛的气味, 因此用灼烧法可鉴别毛笔羊毫的真伪; B. 松烟墨性质稳定, 因此用墨写字画画可长久不褪色; C. 纸及造纸原料的主要成分均是纤维素; D. 用石材制作砚台的过程是物理变化。
6. C 褐是粗布衣服, 麻和褐的主要成分相同, 都是纤维素, 裘是用动物毛皮制成的衣物, 裘和丝的主要成分都是蛋白质。
7. C

专题二十三 化学实验基本方法

焦点1 常见仪器的使用

基础题

1. B ①用10 mL量筒量取5.2 mL稀硫酸,故①错误;②苯和四氯化碳互溶,所以不能分离,故②错误;⑤不能用瓷坩埚灼烧各种钠的化合物,故⑤错误。

2. D 3. C 4. C 5. C

6. B 根据题中的描述,可知制得“烧酒”的方法为蒸馏。蒸馏操作使用的仪器包括酒精灯、直形冷凝管、蒸馏烧瓶、温度计、锥形瓶、牛角管、铁架台、陶土网。

7. B A. 固体药品的溶解应在烧杯中进行;B. SO_2 密度比空气大,应用向上排空气法收集,二氧化硫有毒,过量的二氧化硫用NaOH溶液吸收,同时可以防倒吸;C. 制取乙烯,反应液温度为 170°C ,则温度计应伸入到液面以下;D. 蒸干 FeCl_3 溶液,蒸发过程中铁离子会发生水解,温度升高,HCl挥发,促使水解平衡正向进行,不能得到 FeCl_3 。

8. C A. 实验没有控制单一变量,加入 CuSO_4 同时又加热,不能验证 CuSO_4 对 H_2O_2 分解反应有催化作用;B. 蒸发、浓缩、结晶实验应该在蒸发皿中进行;C. 二氧化碳先与碱性溶液反应生成碳酸根,再与氯化钙反应,用此装置制 CaCO_3 ;D. 酸性 KMnO_4 标准溶液具有氧化性,能腐蚀碱式滴定管下端的橡胶管,应盛放在酸式滴定管中。

9. B A. 乙醇的密度小于浓硫酸,混合时应将浓硫酸沿烧杯壁倒入乙醇中,边倒边搅拌,若顺序相反则容易引起液体飞溅;B. 容量瓶上的刻度与凹液面的最低处相切,胶头滴管垂直位于容量瓶的正上方;C. 二氧化氮密度大于空气,集气瓶中的导气管应长进短出;D. 乙炔中的 H_2S 等杂质也能使溴水褪色,应先通过一个盛硫酸铜溶液的洗气瓶将杂质除去。

10. A A. 关闭止水夹,利用漏斗下端导管中液面与烧瓶中液面的液面差一段时间不变,可以知道气密性良好;B. 纯碱为粉末状固体,则多孔隔板不能使反应随时停止;C. NaOH溶液与二氧化硅反应生成具有黏合性的硅酸钠,应选碱式滴定管;D. NO密度和空气相近,不能用排空气法收集,故此装置不适合制取NO。

提升题

11. C A. 收集 NH_3 气体时,应采取向下排空气法收集;B. 实验室制取 CO_2 时,应选用大理石(或石灰石)与稀盐酸反应;D. 铜与浓 HNO_3 反应生成的 NO_2 易溶于水,因此不能用排水法测量产生气体的体积。

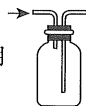
12. C

焦点2 化学实验基本操作

基础题

1. A 将茶叶灼烧成灰,应该在坩埚中进行。

2. B A. 利用 NH_4Cl 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体混合加热制氨气,大试管管口应向下倾斜,防止冷凝水回流;B. 氨气是碱性气体,干燥时可用碱石灰干燥;C. 氨气的密度比空气的小,应用



装置收集氨气,

8. A A. 屠呦呦发现青蒿素,中国科学家最早人工合成结晶牛胰岛素,所以发现青蒿素、合成结晶牛胰岛素均与中国科学家有关;B. 侯德榜创立了侯氏制碱法,与中国科学家有关,俄国科学家门捷列夫发现元素周期律;C. 法国化学家勒夏特列提出平衡移动原理,所以总结出平衡移动原理与中国科学家无关;D. 德国科学家哈伯发明合成氨技术,所以发明合成氨技术与中国科学家无关。

9. A

10. D A. 石英坩埚的主要成分是 SiO_2 , SiO_2 不是硅酸盐产品;B. 过氧化氢、次氯酸钠、高铁酸钾可将病毒氧化达到消毒的目的,乙醇是使蛋白质脱水变性,从而达到消毒的目的,乙醇不能将病毒氧化;C. 光导纤维的主要成分是 SiO_2 , SiO_2 不属于有机高分子材料;D. 工业合成氨, $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$,氮由游离态变为化合态,实现了人工固氮,氮元素的化合价发生了变化,发生了氧化还原反应。

11. C B. 龙虾、螃蟹等节肢动物的外壳中含有的甲壳蛋白受热后,释放出一种类似红色的色素物质,有新物质生成,属于化学变化;C. 石头中含有的 CaCO_3 与 H_2O 、 CO_2 发生反应生成可溶的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,这是化学变化。

12. A A. 油脂属于混合物,没有固定的熔沸点,它属于小分子;C. 冰的密度比水小,表明冰中水分子间的距离比液态水大,其主要原因是水分子间存在氢键。

提升题

13. B A. 酚醛树脂又称为电木,不能导电,常用的电器开关一般都是用酚醛树脂做成的;B. 鸡蛋清溶液属于蛋白质溶液,加轻金属盐溶液,如NaCl溶液、 NH_4Cl 溶液,可以使蛋白质盐析,且盐析后的沉淀加水后又继续溶解,属于物理变化;加重金属盐可以使蛋白质变性,变性属于化学变化;C. 油脂中的烃基如果含有不饱和键,如 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$,就可以使溴的四氯化碳溶液褪色,如果不含有不饱和键,则不可以使溴的四氯化碳溶液褪色;D. 淀粉和纤维素的化学式均表示为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$,但结构单元 n 的个数是不同的,分子式是不同的,所以两者不是同分异构体。

14. B A. 油脂在酸性、碱性条件下都能发生水解,油脂在碱性条件下的水解反应叫皂化反应,可以制甘油和肥皂;B. 聚乙烯是有机高分子材料,光导纤维的主要成分为二氧化硅,属于无机非金属材料;C. 向淀粉的水解液中加入碘水,溶液变蓝,说明含有淀粉,淀粉可能没有水解,也可能没有完全水解;D. 疫苗的主要成分是蛋白质,高温能够使蛋白质变性,所以疫苗一般应冷藏存放。

15. B A. 淀粉属于多糖;B. 医用酒精能使蛋白质变性而常用于灭菌消毒;C. 油脂是小分子,不属于高分子;D. 酚醛树脂是通过酚醛缩聚反应制备的。

16. B A. 氯气与水反应生成次氯酸,次氯酸具有很强的氧化性,能够使蛋白质变性,所以氯气可用于自来水的杀菌、消毒;B. 过氧乙酸是利用其强氧化性杀菌消毒,乙醇不具有强氧化性,但是乙醇为有机物,75%乙醇能够渗入细胞中使蛋白质发生变性,可以杀菌消毒;C. 洁厕灵的主要成分为盐酸,84消毒液的主要成分为次氯酸钠,二者混合使用可生成有毒气体氯气,易中毒,所以不可以混合使用;D. 相对分子质量在一万以上的是高分子化合物,熔喷聚丙烯属于高分子化合物。

气体流向是导管短进长出;D. 氨气极易溶于水,吸收氨气应用防倒吸装置。

3. C A. 向苯酚浊液中滴加 Na_2CO_3 溶液,反应生成苯酚钠、碳酸氢钠,可知苯酚的酸性比碳酸的酸性弱;B. 做银镜反应加入银氨溶液前,要先中和水解的硫酸;C. 相同浓度银氨溶液的试管中,分别加入 2 滴相同浓度的 NaCl 和 NaI 溶液,出现黄色沉淀,说明生成碘化银沉淀,说明 $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) < K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$;D. 反应中可能生成其他的还原性气体使 KMnO_4 溶液褪色,验证乙烯能被 KMnO_4 氧化前要先除杂。

4. A A. 氯气的密度比空气的大,可采用“长管进短管出”的集气方式收集,氨气的密度比空气的小,则采用“短管进长管出”的集气方式收集;B. NaHCO_3 不稳定,受热易分解,所以不能利用蒸发结晶的方式制备碳酸氢钠固体;C. HCl 可与 NaHSO_3 发生反应生成 SO_2 ,不能达到除杂目的;D. 浓硝酸易挥发,则盛有硅酸钠溶液的洗气瓶中若有白色沉淀生成,不一定是二氧化碳与硅酸钠溶液反应所导致,也可能是挥发的硝酸与硅酸钠反应而得到的硅酸沉淀,所以不能达到预期目的。

提升题

5. D A. CO_2 可溶于水,不能用排水法收集;B. Cu 与浓硫酸反应需要加热,不能用 b 装置;C. Cu 与稀硝酸生成 NO ,会和空气反应生成 NO_2 ,不能用排空气法收集。

6. C A. 纯碱的化学式为 Na_2CO_3 ,碳酸氢钠受热分解的化学方程式为: $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$,反应有水蒸气生成,故在试管中加热碳酸氢钠时试管口应略微向下倾斜,防止冷凝的水倒流炸裂试管,而图中试管口是向上的;B. 石灰石的主要成分为 CaCO_3 ,浓氨水与石灰石不反应,因此无法制取氨气;C. 铜与浓硫酸在加热的条件下可以反应生成二氧化硫,反应方程式为 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$,图中用了酒精灯进行加热,酸也为浓硫酸;D. 实验室制取乙烯的反应原理为: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[170^\circ\text{C}]{\text{浓 H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$,该反应用到的药品有乙醇和浓硫酸,用到的装置为液液加热装置,加入碎瓷片的目的是防止暴沸,该反应的温度必须控制在 170°C ,温度计的作用是控制反应温度在 170°C ,而图中缺少温度计。

7. B

8. C A. 硝酸具有强氧化性,亚硫酸钠具有还原性,二者发生氧化还原反应;B. 氨气密度小于空气,应当采用向下排空气法收集;C. 石蜡油裂化反应产生烯烃,烯烃可以使酸性高锰酸钾溶液褪色;D. 收集并纯化酯化反应的产物应该用饱和碳酸钠溶液。

专题二十四 物质检验、分离、提纯

焦点 1 物质的检验

基础题

1. A A. 除去乙醇中少量的乙酸,加入足量生石灰,乙酸与 CaO 反应,然后蒸馏;B. 除去 CuCl_2 溶液中少量的 FeCl_3 ,加入足量 CuO ,调节 pH,使 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,充分反应后,过滤;C. Cl_2

难溶于饱和 NaCl 溶液,通入饱和 NaCl 溶液除去少量的 HCl ,再用浓硫酸干燥;D. Fe_2O_3 不与 NaOH 溶液反应,加入足量的 NaOH 溶液, Al_2O_3 与 NaOH 反应生成 NaAlO_2 ,充分反应后,过滤、洗涤、干燥,得到 Fe_2O_3 。

2. D

3. B A. Cl^- 、 SO_4^{2-} 均能与 Ag^+ 形成不溶于稀盐酸的白色沉淀;B. I_2 遇淀粉变蓝,通入 Cl_2 后,溶液变为黄色,加入淀粉溶液后溶液变蓝,则溶液中有 I^- 存在;C. SO_3^{2-} 与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 反应生成 BaSO_3 沉淀,加入稀盐酸后 BaSO_3 在 H^+ 、 NO_3^- 的作用下可转化为 BaSO_4 沉淀;D. 能使澄清石灰水变浑浊的气体是 CO_2 或 SO_2 ,原溶液中可能存在的离子是 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_3^{2-} 或 HSO_3^- 。

4. C A. 乙醇制备乙烯的实验中,需要用到温度计(反应控制在 170°C)。另外,若要检验生成物中的乙烯,需要将反应后的气体先通过氢氧化钠溶液,再通入酸性高锰酸钾溶液中观察现象;B. 制取乙酸乙酯的实验中,试管②中应盛放饱和 Na_2CO_3 溶液;D. 加热碳酸氢钠固体时,试管口应略向下倾斜。

5. B A. 向苯酚浊液中加入 Na_2CO_3 溶液反应生成苯酚钠、碳酸氢钠,溶液变澄清,说明酸性:苯酚 $>$ HCO_3^- ;B. 向某溶液中加入稀盐酸酸化,无现象,排除碳酸根离子、亚硫酸根离子等的干扰,再加入 BaCl_2 溶液,有白色沉淀产生,该沉淀是 BaSO_4 ,说明该溶液中含有 SO_4^{2-} ;C. 向 FeCl_2 溶液中滴加 KSCN 溶液,观察溶液是否变红,只能检验 FeCl_2 是否变质,不能检验是否完全变质;D. 乙醇易挥发,反应中挥发的乙醇及生成的乙烯均能使酸性高锰酸钾褪色,则溶液褪色不能说明生成了乙烯。

6. A B. 收集氨气应选用向下排空气法收集,同时导管应伸至收集气体的试管底部;C. 根据单一变量原则,验证 MnO_2 是 H_2O_2 分解的催化剂时, H_2O_2 的质量分数应保持一致;D. 分液漏斗上端与烧瓶连通,上下压强保持一致,液体始终可以顺利流下,不能检查装置的气密性。

7. B B. 加入 Na_2CO_3 的作用,一方面为除去 Ca^{2+} ,另外一方面除去除杂过程中引入的 Ba^{2+} 。

8. C A. 乙酸是弱电解质,在离子方程式中不可拆分。因此,甲中反应的离子方程式为 $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$;B. 乙中溶液换成 NaOH ,则甲中产生的 CO_2 也会被 NaOH 溶液吸收掉;D. 挥发出的乙酸能使苯酚钠溶液变浑浊,即去掉乙装置,则不能验证三者酸性的强弱。

9. C A. 石灰石与氨水不发生反应,应用生石灰或者 NaOH ;B. NO_2 气体密度比空气大,应选用向上排空气法收集,导气管应改为长进短出;C. H_3BO_3 与 Na_2CO_3 不能反应,证明酸性:碳酸 $>$ 硼酸。碳酸的酸性弱于醋酸,因此可推出三种酸的酸性强弱;D. 若想通过蒸发结晶得到 CuCl_2 晶体,应在 HCl 气流中加热蒸发。

10. C A. 检验 I^- ,应先将 I^- 氧化成 I_2 后,再向溶液中滴加淀粉,如果溶液显蓝色,说明存在 I^- ;B. 检验 SO_4^{2-} ,应先加入稀盐酸排除其他离子干扰,再加入 BaCl_2 溶液,如果有白色沉淀生成且不溶解,说明存在 SO_4^{2-} ;C. Fe^{2+} 与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液生成蓝色沉淀,可检验 Fe^{2+} ;D. 检验 Al^{3+} ,应加入 NaOH 溶液,先产生白色沉淀,

然后沉淀溶解。

11. D A. 元素分析仪可确定有机物的组成,但不能区分有机物的官能团,乙醇和二甲醚的组成元素相同,但其官能团不同,应该用红外光谱法鉴别;B. 高锰酸钾有强氧化性,作为标准液盛装在酸式滴定管中进行滴定,用高锰酸钾溶液润洗酸式滴定管;由于使用高锰酸钾溶液滴定未知浓度的乙二酸,乙二酸为待测液,应盛放在锥形瓶中;C. 硝酸根离子在酸性条件下具有强氧化性,会将溶液中的亚硫酸根离子转化为硫酸根离子,干扰实验;D. 氨水与铝离子反应生成氢氧化铝白色沉淀,AgNO₃溶液遇氨水先出现浑浊,继续滴加氨水后沉淀会溶解最终形成银氨溶液,而氨水与硝酸钾混合无明显现象发生,因此可以用逐滴加入氨水的方法鉴别KNO₃、Al(NO₃)₃和AgNO₃溶液。

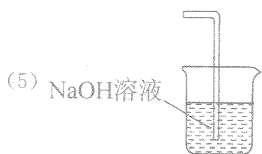
提升题



(2) 在沉积的FeCl₃固体下方加热

(3) ②⑤

(4) 将FeCl₃冷却沉积,便于收集产品 球形干燥管 K₃[Fe(CN)₆]溶液



(8) FeCl₃可循环利用

解析:(4)检验FeCl₂是否失效,相当于检测溶液中是否还含有Fe²⁺,检验该离子的试剂为铁氰化钾溶液。

焦点2 物质的分离与提纯

基础题

1. D
2. B A. 氢氧化镁与硫酸反应生成硫酸镁和水,硫酸镁溶液经加热浓缩、冷却结晶可制备硫酸镁晶体;B. 氨水和银不反应,不能用氨水清除银镜,应用硝酸溶液清洗试管壁附着的银镜;C. MgI₂、AgNO₃、Na₂CO₃、NaAlO₂四种溶液分别与HNO₃反应时,现象分别为溶液变为黄色、无明显现象、有无色气泡生成、先生成白色沉淀后沉淀消失,现象不同,能鉴别;D. 乙酸乙酯中含有乙酸杂质,加入碳酸钠溶液,碳酸钠与乙酸反应生成能溶于水的乙酸钠,乙酸乙酯难溶于碳酸钠溶液,出现分层,通过分液达到除杂的目的。
3. C A. Na₂CO₃可以和乙酸反应生成乙酸钠、二氧化碳和水,乙醇溶于水,溶液不分层,无法用分液方法分离;B. Na₂CO₃可以和乙酸反应生成乙酸钠、二氧化碳和水,乙醛溶于水,溶液不分层,无法用分液方法分离;C. 碳酸钠溶液可以吸收乙酸,降低乙酸乙酯的溶解度,乙酸乙酯不溶于水,可以用分液方法提纯乙酸乙酯;D. 苯酚与溴反应生成三溴苯酚,三溴苯酚溶于苯,不能用过滤法提纯苯。
4. D A. NaHCO₃受热易分解,因此不能通过加热的方法除去NaHCO₃中的Na₂CO₃;B. 苯酚与浓溴水反应生成三溴苯酚沉淀,

但三溴苯酚易溶于苯中,不能达到除杂的目的。正确的方法是:用NaOH溶液将苯酚除去后,在分液漏斗中分液,取上层液体;C. 过量的BaCl₂可以将Na₂SO₄除去,过量的BaCl₂可被Na₂CO₃除去。但是过量的Na₂CO₃在溶液中无法除去,无法达到除杂目的。

5. B A. 将SO₂、HCl气体通入饱和食盐水溶液,HCl可溶于食盐水,而二氧化硫能与水反应,不能达到实验目的;B. CuCl₂、FeCl₃溶液显酸性,加入过量CuO或Cu₂(OH)₂CO₃静置后,可生成氢氧化铁沉淀,过滤可除去铁离子,能达到实验目的;C. 乙酸乙酯、乙酸均能与NaOH反应,不能达到实验目的;D. 滴加新制氯水后,用CCl₄萃取可除去碘离子,不能除去钾离子,不能达到实验目的。
6. B A. 长颈漏斗下端未浸入水中,则无法形成密闭系统,受热后导管口无法观察到气泡,不能判断装置气密性是否良好;B. 氨气易溶于水,用此装置吸收氨气,可防倒吸;C. 饱和的碳酸氢钠溶液能吸收SO₂和HCl,应使用饱和NaHSO₃溶液;D. 浓盐酸有挥发性,挥发的HCl也能使苯酚钠溶液变浑浊,则无法证明碳酸的酸性强于苯酚。
7. B
8. D A. 浓盐酸易挥发,盐酸与硅酸钠反应,不能比较碳酸、硅酸的酸性;B. 碳酸钠溶液会与二氧化碳反应生成碳酸氢钠,碳酸氢钠从溶液中析出来,将二氧化碳也除去了;C. 图③:收集乙酸乙酯应该用饱和碳酸钠溶液;D. 氨气密度小于空气,用向下排空气法收集氨气。
9. B A. Fe与FeCl₃反应生成FeCl₂,为氧化还原反应;B. NaOH与MgCl₂发生复分解反应,再加盐酸中和反应生成的NaOH,可除杂且不涉及氧化还原反应;C. Cl₂与水反应,发生氧化还原反应,应选饱和食盐水抑制Cl₂的溶解;D. 二氧化氮与水反应生成NO,为氧化还原反应。
10. A A. H₂S和SO₂都具有较强的还原性,都可以被酸性高锰酸钾溶液氧化,因此通过酸性高锰酸钾溶液除去SO₂中的H₂S不能实现;B. Cl₂在饱和食盐水中的溶解度小,HCl易溶于饱和食盐水,通过饱和食盐水可以除去Cl₂中的HCl杂质;D. NO₂与NaOH溶液发生反应:2NO₂+2NaOH=NaNO₃+NaNO₂+H₂O,NO、NO₂与NaOH溶液发生反应:2NaOH+NO+NO₂=2NaNO₂+H₂O。用氢氧化钠溶液除去NO中的NO₂,虽然会损失一部分NO,但仍可以实现除杂的目的。

提升题

11. (1) 萃取、分液

(2) ① $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 加入碱液后c(OH⁻)变大,平衡正向移动,有利于NH₃的逸出。温度升高,气体的溶解度减小,有利于NH₃的逸出

(3) N₂ CO₂ 一方面是为NO₃⁻的氧化提供酸性环境,另一方面是中和蒸馏塔中剩余的氨



(5) c

(6) ①滴入最后半滴NaOH溶液,溶液由无色变为红色,且30 s保持不变 ② $\frac{c(\text{V}_2 - \text{V}_1)}{\text{V}}$

解析:(1)分离含酚有机层与无机物的水溶液,在萃取塔中经过萃取、分液可将含酚有机层分离出来。

(5)a. 在混凝沉淀池中,若溶液的 pH 控制在 8.3 左右,则 Fe^{3+} 完全转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,不会得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体;b. 加入的 FeSO_4 被氧化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe^{3+} 水解后得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,从而吸附水中的悬浮颗粒。

(6)根据实验原理: $\text{NH}_4^+ \sim \text{H}^+ \sim \text{OH}^-$, 新生成的酸的物质的量为 $c(V_2 - V_1) \times 10^{-3} \text{ mol}$, 则水中残留的 NH_4^+ 浓度为 $\frac{c(V_2 - V_1) \times 10^{-3} \text{ mol}}{V \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{c(V_2 - V_1)}{V} \text{ mol/L}$ 。

12. (1) a e f b c g h

(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) $\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3 \downarrow$

(4)0.84 蒸发浓缩 冷却结晶

(5)确保 CO_2 被充分吸收 氢氧化钠溶液

(6)CD

(7) $\frac{106(m_2 - m_1)}{44n} \times 100\%$ 偏高

13. (1) Cu^{2+} (2)漏斗、玻璃棒、烧杯

(3) $2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- + \text{SO}_3^{2-} = 2\text{H}^+ + 2\text{CuCl} \downarrow + \text{SO}_4^{2-}$

(4)硫酸

(5)有利于加快除去 CuCl 表面的水分,防止其水解氧化

(6)① $14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+}$

② $\frac{59.7ab}{m}\%$

解析:(4)题目中的信息显示, CuCl 可溶于氯离子浓度较大的体系,因此不能使用盐酸。 CuCl 中的铜为 +1 价,极易被氧化,不可使用强氧化性的酸。因此,酸洗选用的酸为 H_2SO_4 。

(6)② CuCl 被 FeCl_3 氧化为 CuCl_2 , 生成的 FeCl_2 又被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化为 FeCl_3 , 该反应过程相当于 CuCl 被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化为 CuCl_2 。那么可建立如下关系: $6\text{CuCl} \sim \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。 CuCl 的质量分数 = $\frac{6ab \times 10^{-3} \text{ mol} \times 99.5 \text{ g/mol}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{59.7ab}{m}\%$ 。

14. (1)避免 b 中压强过大

(2)防止暴沸 直形冷凝管

(3)c 中温度下降,管路中形成负压

(4)①液封,防止氨气逸出

② $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 保温使氨完全蒸出

(5) $\frac{1.4cV}{m}$

解析:(1)水蒸气发生装置中,长玻璃管 a 插入水中,其作用是平衡装置内外压强,避免 b 中压强过大。

(2)制取蒸馏水时,在圆底烧瓶 b 中放入少量碎瓷片,其目的是防止液体暴沸。

(3)停止加热,管路中气体温度下降,水蒸气冷凝为液态水,形成负压,g 中蒸馏水倒吸进入 c 中。

(4)①止水夹 k_2 处可能漏气,导致测定的 N 元素质量分数偏低,故 d 中保留少量水起液封作用,防止氨气逸出。

②e 中发生的主要反应是铵盐和氢氧化钠的反应,在加热条件下,

铵盐与碱反应生成氨气,反应的离子方程式为: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$; e 采用中空双层玻璃瓶可起到保温作用,使生成的氨气尽可能地逸出,以减少实验误差。

(5)在整个实验过程中由氮原子守恒可得: $n(\text{N}) = n(\text{NH}_3) =$

$n(\text{HCl}) = \frac{cV}{1000} \text{ mol}$, 则 $w(\text{N}) = \frac{\frac{cV}{1000} \text{ mol} \times 14 \text{ g/mol}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{1.4cV}{m}\%$ 。

专题二十五 实验方案的设计与评价

焦点 1 制备实验方案的设计与评价

基础题

1. D A. 二氧化氮的密度比空气密度大,应长导管进气收集; B. 加热促进铜离子水解,且生成盐酸易挥发,应在 HCl 气流中蒸发; C. 乙酸与水互溶,不能选分液漏斗分离; D. 发生强酸制取弱酸的反应,由①中有气泡,②中无气泡,说明酸性:醋酸 > 碳酸 > 硼酸。

2. D A. 能使澄清石灰水变浑浊的气体还可能是 SO_2 , 所以溶液中还可能含有 SO_3^{2-} 或 HSO_3^- ; B. 在空气中点燃氢气,将导管伸入盛有氯气的集气瓶,集气瓶中产生白雾,生成 HCl ; C. 向 Na_2SiO_3 溶液中滴入稀盐酸,发生反应,生成难溶于水的 H_2SiO_3 , 说明盐酸酸性比硅酸强,但盐酸不是氯元素的最高价氧化物对应的水化物,故不能证明非金属性: $\text{Cl} > \text{Si}$; D. 向 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中滴加少量稀硫酸发生反应: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 溶液中的离子浓度减小,电导率减小。

3. C 最后得到的产物为 Fe_3O_4 , 那么溶液 A 中一定含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} , 由此可知加入的 H_2O_2 不能过量。

4. A A. 甲苯中由于苯环对甲基的活化作用,使得甲基易被氧化,所以甲苯能使酸性高锰酸钾溶液褪色; B. 反应中氯化铁可能是过量的,所以加入 KSCN 溶液,溶液仍然会显红色,氯化铁能与碘化钾反应生成单质碘和氯化亚铁; C. 氢氧化铜沉淀能形成络合物在氨水中溶解,氢氧化铜是碱,不是两性氢氧化物; D. 醛基发生银镜反应时需要在碱性溶液中,蔗糖水解时加入了硫酸,需要首先加入氢氧化钠溶液,然后再进行银镜反应。

5. B A. 用湿润的 pH 试纸测定 NaOH 溶液的 pH 相当于将 NaOH 溶液稀释,所测溶液 pH 偏低; B. 配制 100 mL $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液,定容时俯视刻度线会导致溶液体积小于 100 mL,所测结果偏高; C. 用 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸滴定 20.00 mL NaOH 溶液,起始读数时仰视,起始盐酸体积偏大导致读取所消耗标准溶液体积偏小,所测结果偏低; D. 测定中和热的数值时,将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液倒入盐酸后,立即读数会因为酸碱没有充分反应,导致所测温度偏低,中和热的数值偏低。

6. D A. KI 与 FeCl_3 发生氧化还原反应,其离子方程式为 $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$, 由于 KI 过量,因此溶液中存在 I_2 和 I^- , 故不可根据溶液中既含 I_2 又含 I^- 的实验事实判断该反应是可逆反应; B. 高锰酸钾与草酸溶液反应离子式为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+}$, 可知溶液中高锰酸钾溶液过量,难以观

察到褪色现象;C. 由于溶液中挥发的乙醇也能使酸性高锰酸钾溶液褪色,所以不能使用酸性高锰酸钾溶液检验乙烯;D. CH_3COONa 在水溶液呈碱性是存在阴离子的水解: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, 加入酚酞溶液后变红,再加入醋酸铵固体,醋酸铵溶液呈中性,此时溶液中 CH_3COO^- 浓度增大,反应正向移动,溶液颜色加深。

提升题

7. (1)加快铁与稀硫酸反应速率

(2)①用蒸馏水洗净 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液润洗 2~3 次

② $\frac{6ab}{x}$ ③ AB

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

8. (1)① a gh(hg)de(ed)cbf ② 蒸馏烧瓶 $\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+ \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 平衡气压,使溶液顺利滴下 ③ 将生成的 Cl_2 及时吹出,防止 VCl_2 被氧化 ④ 取 D 中溶液少量于试管中,调节 pH 后滴加几滴石蕊溶液,石蕊溶液褪色 (2)① 有砖红色沉淀生成,且半分钟内沉淀颜色不发生变化 ② 1:10

解析:装置 A 用于制备氮气,反应为 $\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 \uparrow + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$,二氯化钒(VCl_2)有强还原性和吸湿性,用 E 装置的碱石灰干燥氮气,C 装置中进行 VCl_3 分解制备 VCl_2 ,反应为 $2\text{VCl}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{VCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow$,B 装置用于隔离、防止 D 装置中的水蒸气进入 C 装置而干扰实验;生成的氯气有毒,常用 NaOH 溶液吸收处理;滴定终点的确定:样品溶于水,充分水解生成 Cl^- ,加入 Na_2CrO_4 作指示剂,开始有白色 AgCl 沉淀生成,当加入的 AgNO_3 标准溶液过量时,生成砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀,则反应达到滴定终点;设所取样品中 VCl_3 与 VCl_2 的物质的量分别为 x 、 y ,根据 Cl 、 Ag 原子守恒有: $\text{VCl}_3 \sim 3\text{AgCl} \sim 3\text{AgNO}_3$ 、 $\text{VCl}_2 \sim 2\text{AgCl} \sim 2\text{AgNO}_3$,则 $157.5x + 122y = 1.3775$, $3x + 2y = 0.5000 \times 0.046 = 0.023$,解出 x 、 y 。(1)①装置 A 用于制备氮气,用 E 装置的碱石灰干燥氮气,C 装置中进行 VCl_3 分解制备 VCl_2 ,B 装置用于隔离、防止 D 装置中的水蒸气进入 C 装置而干扰实验,但 E、B 装置不能互换,因为 Cl_2 能与碱石灰反应,可能使碱石灰的作用减弱, VCl_3 分解生成的氯气有毒,常用 NaOH 溶液吸收处理,所以按气流方向,图 1 装置合理的连接顺序为 a gh(hg)de(ed)cbf;② A 中盛放 NaNO_2 溶液的仪器名称为蒸馏烧瓶,装置 A 用于制备氮气,反应为 $\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 \uparrow + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$,其中发生反应的离子方程式为 $\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+ \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;m 管的作用为平衡气压,使溶液顺利滴下;③由题意可知,二氯化钒(VCl_2)有强还原性, VCl_3 分解生成的 Cl_2 具有强氧化性,二者可反应,所以实验过程中持续通入 N_2 的作用为:将生成的 Cl_2 及时吹出,防止 VCl_2 被氧化;④氯气能与 NaOH 溶液反应生成 NaClO ,只要证明 D 的溶液中含有 NaClO ,即可证明 C 处有 Cl_2 生成,设计方案为:取 D 中溶液少量于试管中,调节 pH 后滴加几滴石蕊溶液,石蕊溶液褪色;(2)①滴定终点时,氯离子完全反应,滴入最后半滴标准液生成砖红色沉淀,且半分钟沉淀不溶解,故答案为:有砖红色沉淀生成,且

半分钟内沉淀颜色不发生变化;②由上述分析列出方程组,求出 x 、 y ,解得 $x = 0.001 \text{ mol}$ 、 $y = 0.01 \text{ mol}$,所以产品中 VCl_3 与 VCl_2 的物质的量之比为 $x:y = 1:10$,产品中 VCl_3 与 VCl_2 的物质的量之比为 1:10。

9. (1)增大硫酸锰及其杂质离子的溶解度、加快溶解速率

(2)① CaF_2 、 MgF_2 ② $\text{MnF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{CaF}_2$

(3) $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 过氧化氢酸性溶液

(4)将 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,达到将铁元素杂质分离出去的目的

(5)① Fe^{3+} 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,吸附了钙、镁沉淀物 ② 取与上述流程同样的步骤 II 所得样品(未过滤),加入适量新制的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,若检测到 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的去除率较高,则猜想成立

解析:由题给流程可知,将工业硫酸锰溶于 90°C 水,搅拌配成溶液,向溶液中加入氟化锰,溶液中的钙离子和镁离子与氟化锰反应生成氟化钙和氟化镁沉淀,过滤得到含有锰离子、亚铁离子和铁离子的滤液 a 和含有氟化钙和氟化镁的滤渣 b;向滤液 a 中加入高锰酸钾溶液,将溶液中的亚铁离子氧化为铁离子后,调节溶液 pH 在 3~4 范围内,使铁离子转化为氢氧化铁沉淀,过滤得到含有氢氧化铁的滤渣 c 和纯度高的硫酸锰溶液。

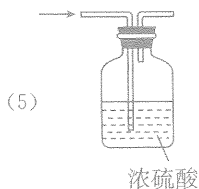
(1)步骤 I 用 90°C 的水可以升高溶液的温度,增大工业硫酸锰中各物质的溶解度,加快溶解速率;(2)①由分析可知,滤渣 b 中含有氟化钙和氟化镁,故答案为 CaF_2 、 MgF_2 ;②由加入氟化锰后,能生成氟化钙和氟化镁沉淀可知,氟化锰的溶度积大于氟化钙和氟化镁,由表格数据可知,钙离子的去除率大于镁离子,氟化钙的溶度积小于氟化镁,则 Mn 、 Ca 、 Mg 元素氟化物溶度积常数由大到小顺序为氟化锰、氟化镁、氟化钙,故答案为: $\text{MnF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{CaF}_2$; (3)步骤 III 发生的反应为酸性条件下,高锰酸根离子与亚铁离子发生氧化还原反应生成锰离子、铁离子和水,反应离子方程式为 $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$;过氧化氢溶液也具有氧化性,也能将亚铁离子在酸性条件下氧化为铁离子,则可以用过氧化氢酸性溶液替换高锰酸钾酸性溶液;(4)由表格数据可知,步骤 IV 的目的是调节溶液 pH,使铁离子转化为氢氧化铁沉淀,达到将铁元素杂质分离出去的目的;(5)①铁离子在溶液中易水解生成氢氧化铁胶体,氢氧化铁胶体具有很强的吸附性,则若省略操作 X,其他步骤不变,氢氧化铁胶体可能吸附氟化钙和氟化镁沉淀,使钙、镁离子的去除率较高;②向加入氟化锰后的少许溶液中直接加入氢氧化铁胶体,若猜想成立,加入氢氧化铁胶体后测得的钙、镁离子的去除率也会较高,则答案为取与上述流程同样的步骤 II 所得样品(未过滤),加入适量新制的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,若检测到 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的去除率较高,则猜想成立。

10. (1)锥形瓶、分液漏斗

(2)试管内的 H_2O_2 溶液被压入长颈漏斗中,与 MnO_2 分离

(3)安全管中液面上升 打开弹簧夹 K_2

(4)ab



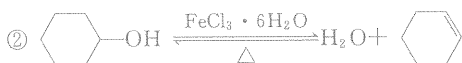
(6)① 乙醇也能使酸性高锰酸钾溶液褪色

解析:利用过氧化氢溶液在催化剂作用下反应生成氧气和水,设计几种装置来制取 O_2 ;用浓硫酸干燥 O_2 , O_2 氧化乙醇得到乙醛,再利用与新制 $Cu(OH)_2$ 加热的反应来验证产物中含有乙醛。

(2)根据题意分析,欲使反应停止,关闭活塞 K_1 即可,由于产生气体进入试管中,试管中的气体压强增大,将液体慢慢压入长颈漏斗中,则此时装置中的现象是试管内液面下降,长颈漏斗中液面上升,与 MnO_2 分离。(3)丙装置可用于制备较多 O_2 ,催化剂铂丝可上下移动。制备过程中如果体系内压强过大,安全管中液面上升,此时可以将铂丝抽离 H_2O_2 溶液,还可以打开 K_2 ,排出气体。(6)乙醛能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色,但乙醇也能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色,因此产物可能含乙醛,还有未反应的乙醇,即①不合理。

11. (1) $FeCl_3$ 溶液 溶液显紫色

(2)①冷凝回流环己醇,减少环己醇的蒸出



③浓硫酸易使原料碳化同时产生有毒的 SO_2 气体,且温度不容易控制,易生成醚类副产物

(3)分液

(4)③通入冷却水 ⑥收集 $83^\circ C$ 的馏分

(5)①淀粉溶液 ② $\frac{82(y - \frac{cV}{2000})}{x} \times 100\%$

解析:(1)利用 $FeCl_3$ 与苯酚反应,而不与环己醇反应的特点,来检验原料中是否含有苯酚。

(2)①B 起到冷凝环己醇蒸气并将其回流,减少环己醇的蒸出,提高原料利用率的作用。③若使用浓硫酸作为该反应的催化剂,首先容易产生醚类副产物,其次,浓硫酸容易使原料发生碳化,并产生 SO_2 气体,综上可知该反应不选择浓硫酸作为催化剂。

(3)分离互不相溶的两种液体,应采用的操作为分液。

(5)根据反应 ii 和 iii,可得到如下对应关系: $2Na_2S_2O_3 \sim I_2 \sim Br_2$,可求出与环己烯反应的 Br_2 的物质的量 $n(Br_2) = (y - \frac{1}{2}cV \times 10^{-3}) \text{ mol}$ 。根据反应 i 可知 $n(Br_2) = n(\text{环己烯}) = (y - \frac{1}{2}cV \times 10^{-3}) \text{ mol}$,则样品中环己烯的质量分数为 $\frac{82(y - \frac{cV}{2000})}{x} \times 100\%$ 。

焦点 2 探究物质组成、性质的实验方案的设计与评价基础题

1. D A. $Ca(ClO)_2$ 与 SO_2 发生氧化还原反应生成 $CaSO_4$,因此不能通过该反应证明 H_2SO_3 的酸性强于 $HClO$;B. 红棕色的溴蒸气也

能与淀粉-KI 溶液反应,生成使淀粉溶液变蓝色的单质碘。溶液变蓝色,不能说明红棕色气体为 NO_2 ;C. 溶液的紫色变浅,这是由于发生了如下反应: $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$, CCl_4 、 I_2 都是非极性分子,非极性溶质一般能溶于非极性溶剂,而水是极性分子,因此 I_2 在纯水中的溶解性不如在 CCl_4 中的溶解性。

2. B A. 氯化铵和氢氧化钙固体受热分解生成氨气,氨气与氯化亚铁溶液反应,立即生成白色沉淀 $Fe(OH)_2$,白色沉淀迅速变为灰绿色,最终变为红褐色;B. 苯酚钠溶液与盐酸反应生成苯酚,出现白色浑浊,由于苯酚在热水中溶解度大,则加热变澄清;C. 苯不能与酸性高锰酸钾溶液反应,不能使酸性高锰酸钾溶液褪色;D. 四氯化碳比水的密度大,碘在四氯化碳中溶解度大于在水中溶解度,则分层后,下层碘的四氯化碳溶液呈紫色或紫红色。

3. B A. 若要比较 S、Cl 的非金属性,实验方案应选择比较最高价氧化物对应水化物的酸性的强弱,即 $HClO_4$ 与 H_2SO_4 的酸性强弱(或者比较最简单气态氢化物 HCl 和 H_2S 的稳定性等其他合理实验方案);B. 按照反应方程式系数比来投料进行反应,反应后的气体通入品红溶液后褪色,说明反应后的气体中仍含有 SO_2 ,这表明该反应是不能进行彻底的,即存在一定限度;C. 钠不仅与水反应,还和乙醇反应,因此钠不能用来判断乙醇中是否含有水;D. 酸性条件下 Fe^{2+} 与 NO_3^- 也可以发生氧化还原反应生成 Fe^{3+} ,故无法判断 $KMnO_4$ 与 Fe^{3+} 的氧化性强弱。

提升题

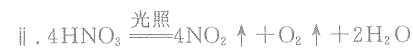
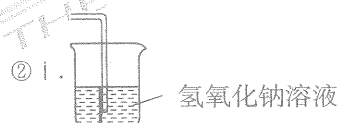
4. (1)打开止水夹,挤压胶头滴管的胶头至水进入烧瓶

(2)①图 4

②与水蒸气反应,生成氧气

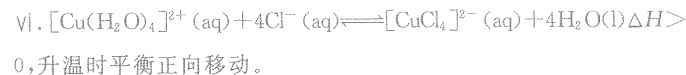
(3)① i. $H_2O + 3NO_2 = NO + 2HNO_3$, $2NO + O_2 = 2NO_2$ (或 $4NO + 3O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$, $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$ 合理即可)

ii. 过量的氨气与生成的硝酸反应,生成了硝酸铵



iv. 浓硝酸的氧化性比稀硝酸的强

v. 适量的水



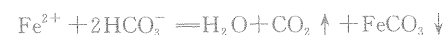
解析:(2)②氨气中含有水蒸气,通过 Na_2O_2 后,生成了氨气催化氧化过程中另一种反应物——氧气。

(3)v. 联想到 iii 与 iv 中硝酸的浓度导致的溶液颜色变化,此时只需加入适量的水即可。

5. (1) $Fe + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4$

(2)还原性 $Fe^{3+} + 3SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_3$

(3)分层后可以隔离溶液与空气接触,排除氧气对实验的影响



通过实验 b 排除了 $FeCO_3$ 溶解产生的 Fe^{2+} 对实验的影响

SCN⁻与FeCO₃溶解电离产生的Fe²⁺结合,沉淀溶解平衡正向移动,溶液中的Fe²⁺(包括Fe²⁺与SCN⁻生成物)浓度增大,与酸性H₂O₂反应产生的Fe³⁺增多,Fe³⁺与SCN⁻生成物浓度增大,溶液红色加深

(4)①1 mL K₂SO₄ ②实验后,d试管溶液颜色比c试管略深

③使Fe³⁺+3SCN⁻⇌Fe(SCN)₃平衡逆向移动,增加SCN⁻的量,提高与Fe²⁺反应的可能性

解析:(3)FeCO₃是难溶性物质,在溶液中存在沉淀溶解平衡:FeCO₃(s)⇌Fe²⁺(aq)+CO₃²⁻(aq),溶液中含有Fe²⁺浓度较小。向其中滴加酸性H₂O₂,发生反应2H⁺+2Fe²⁺+H₂O₂⇌2Fe³⁺+2H₂O,反应产生的Fe³⁺浓度较小,因此加入KSCN溶液时,发生反应Fe³⁺+3SCN⁻⇌Fe(SCN)₃,溶液变为浅红色。而向FeCO₃沉淀中加入等体积4 mol/L KSCN溶液,FeCO₃溶解电离产生的Fe²⁺与SCN⁻结合,使FeCO₃溶解电离程度增大,溶液中Fe²⁺及Fe²⁺与SCN⁻络合物与酸性H₂O₂反应产生的Fe³⁺浓度较大,溶液中Fe³⁺+3SCN⁻⇌Fe(SCN)₃平衡正向移动,c[Fe(SCN)₃]增大,因而溶液红色比实验b加深。

6. (1)①碳氧双键 ②1:1 ③CH₃CHO+Br₂+H₂O→CH₃COOH+2H⁺+2Br⁻

(2)①假设I不成立 ②0.01 ③2 ④1.7 ⑤取代反应、氧化反应

(3)乙醛与HBrO反应,使得Br₂+H₂O⇌HBr+HBrO平衡正向移动,消耗Br₂,溶液褪色

(4)溴的CCl₄溶液

解析:(1)②发生取代反应时,参加反应的Br₂其中一个Br原子取代H原子,另一个Br与被取代的H生成HBr,所以无论是几元取代,参加反应的Br₂与生成的HBr物质的量之比为1:1。④若烧杯2中反应后混合液的pH=2.00,与烧杯1中pH相同,则证明乙醛与溴水的反应类型为取代反应;如果发生氧化反应,生成的HBr的物质的量为发生取代反应的2倍,所以c(H⁺)=2×10⁻² mol/L, pH≈1.7。(4)柠檬醛分子中含有碳碳双键和醛基,根据上述实验,溴水会氧化醛基,所以应选用溴的CCl₄溶液。

7. (1)抑制亚铁离子水解 亚铁离子

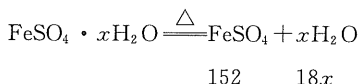
(2)干燥管 a b c $\frac{76(m_2-m_3)}{9(m_3-m_1)}$ 偏小

(3)c a C中溶液变浑浊产生白色沉淀 D中品红溶液褪色



解析:绿矾含结晶水,受热晶体失去结晶水,石英玻璃管使用酒精灯加热前后的质量差就是失去结晶水的质量;硫酸亚铁高温生成氧化铁,铁元素化合价升高,则必有元素化合价降低,故可判断生成二氧化硫气体;(1)Fe²⁺容易水解,在稀硫酸中加入适量的硫酸亚铁固体,原因是防止Fe²⁺水解;Fe²⁺容易被氧化生成Fe³⁺,因此加入还原铁粉,防止Fe²⁺被氧化;(2)②由于装置中含有空气,空气能氧化硫酸亚铁,所以加热前需要排尽装置中空气,利用氮气排出

空气,为了使生成的水蒸气完全排除,应该先熄灭酒精灯再冷却,然后关闭K₁和K₂,最后称量,即正确的排序是dabfce;③样品的质量是(m₂-m₁)g,加热后剩余固体是硫酸亚铁,质量为(m₃-m₁)g,生成水的质量为(m₂-m₃)g,



$$(m_3-m_1)g(m_2-m_3)g$$

则: $\frac{152}{(m_3-m_1)g} = \frac{18x}{(m_2-m_3)g}$,解得: $x = \frac{76(m_2-m_3)}{9(m_3-m_1)}$;若实验时按a、d次序操作,在加热过程中硫酸亚铁被空气氧化为硫酸铁,导致m₃增加,因此x偏小;

(3)①最终得到红棕色固体,说明有氧化铁生成,即分解过程发生了氧化还原反应,根据化合价变化可知一定有SO₂生成,这说明硫酸亚铁分解生成氧化铁、SO₂和三氧化硫。三氧化硫溶于水生成硫酸,硫酸和钡离子结合生成白色沉淀硫酸钡,由于硝酸钡在酸性溶液中有氧化性,能氧化SO₂,所以应该用氯化钡,检验SO₂用品红溶液,所以C、D的溶液依次为氯化钡溶液和品红溶液;实验现象是C中溶液变浑浊产生白色沉淀,D中品红溶液褪色。

8. (1)三颈烧瓶 平衡气压,防止仪器b中压强过大

(2)①ad ②水蒸气进入到c中,把c中产生的HF全部赶到f中,减少实验误差

$$(3) \frac{0.285(aV_1-cV_2)}{m} \times 100\%$$

(4)添加NaOH溶液 偏低 不受影响 SiF₄气体进入到f中被水解,重新生成HF,被溶液吸收,氟元素没有损失

解析:装置c中利用高氯酸(高沸点酸)将样品中的氟元素转化为氟化氢(低沸点酸)蒸出,再用装置b产生的水蒸气将HF吹至装置F中冷凝收集,最后用滴定法测定氟含量。(1)装置c的名称为三颈烧瓶;玻璃管a与外界连通,作用为平衡气压,防止仪器b中压强过大;(2)①本实验利用的是高氯酸的高沸点的性质,即不易挥发的性质,硫酸和磷酸都不易挥发,盐酸和硝酸易挥发,所以正确选项为ad;②水蒸气发生装置b的作用是使水蒸气进入到c中,把c中产生的HF全部赶到f中,减少实验误差;(3)La³⁺分为两个部分,一部分与F⁻反应,比例为1:3,另一部分与EDTA结合,比例为1:1,EDTA消耗的La³⁺为cV₂×10⁻³mol, F⁻消耗的La³⁺为(aV₁-cV₂)×10⁻³mol, 20 mL溶液中F⁻的物质的量为(aV₁-cV₂)×10⁻³×3mol, 100 mL溶液中F⁻的物质的量为(aV₁-cV₂)×10⁻³×3×5mol, 氟的质量分数为 $\frac{3 \times (aV_1 - cV_2) \times 10^{-3} \times 5 \times 19}{m} \times 100\% = \frac{0.285(aV_1 - cV_2)}{m} \times 100\%$;(4)f中的NaOH溶液是为了吸收挥发出来的HF,避免F元素的损失,当溶液红色褪去,说明NaOH几乎反应完全,此时只需要再添加NaOH溶液;SiF₄气体进入到f中被水解,重新生成HF,被溶液吸收,氟元素没有损失,所以对实验结果没有影响。

9. (1)除去装置中的空气和水蒸气 过滤 蒸馏

(2)①反应生成了碱性的NaBO₂,抑制反应的进一步进行 ②c

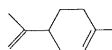
(3)①平衡压强,便于液体顺利滴下 ②偏小 下降 ③2.0

解析:(1) NaBO_2 、 SiO_2 、 Na 和 H_2 在一定条件下反应生成 NaBH_4 、 Na_2SiO_3 固体混合物, NaBH_4 常温下能与水反应,且氢气和氧气混合加热易产生爆炸,为防止 NaBH_4 水解、防止产生安全事故,需要将装置中的空气和水蒸气排出,所以在第①步反应加料之前,需要将反应器加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上并通入氩气,目的是除去装置中的空气和水蒸气; NaBH_4 可溶于异丙胺,加入异丙胺将 NaBH_4 溶解, Na_2SiO_3 不溶于异丙胺,所以第②步分离采用的方法是过滤;异丙胺沸点为 $33\text{ }^\circ\text{C}$,所以可以通过蒸馏分离异丙胺和固体 NaBH_4 并回收溶剂;(2)①由表中数据可知在相同温度下,pH越大,硼氢化钠每消耗一半所用的时间越来越长,即反应速率越小,而硼氢化钠与水反应会生成 NaBO_2 , NaBO_2 水解会使溶液显碱性,从而抑制了反应的进一步进行,降低反应速率;②为加快生成氢气的速率,应增大溶液中的氢离子浓度,而 NaBH_4 中-1价的氢元素易被氧化,不能加入具有强氧化性的硝酸,会生成氮氧化物,所以可加入硫酸氢钠,答案为c;(3)①恒压滴液漏斗可以平衡漏斗内部和三颈烧瓶中的压强,便于液体顺利流下;②读数时应使左右液面相等,以免带来实验误差,水准管中的液面会高于量气管中的液面,会导致左侧压强过大,根据 $pV=nRT$ 可知,读数偏小,而需要将水准管慢慢向下移动,则量气管中的压强减小,液面下降;③在此条件下, 0.38 g NaBH_4 开始反应至剩余 0.19 g 时,实验测得量气管内气体体积为 124 mL ,由表中数据可知 $\text{pH}=10$, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,硼氢化钠每消耗一半的时间为 $6.2\times 10\text{ min}$,则反应速率为 $\frac{124\text{ mL}}{62\text{ min}}=2.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

专题二十六 有机化合物的结构与性质

基础题

1. C A.天然油脂都是混合物,混合物没有恒定的熔点、沸点;B.饱和和 Na_2CO_3 溶液能够与乙酸反应生成可溶于水的乙酸钠溶液,所以可以用饱和 Na_2CO_3 溶液除去乙酸乙酯中混有的少量的乙酸;C.该有机物是主链有4个碳原子的烷烃,2号碳上有1个甲基,正确的命名为2-甲基丁烷;D.六元环上有多个 sp^3 碳,所以有机物

 分子中所有碳原子不可能在同一个平面上。

2. A A. $-\text{CH}_3$ 的碳原子有4个 σ 键,无孤对电子,是 sp^3 杂化,苯环上的碳原子有3个 σ 键,无孤对电子,是 sp^2 杂化, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 的碳原子有2个 σ 键,无孤对电子,是 sp 杂化,因此该分子中有3种杂化轨道类型的碳原子;B.根据苯中12个原子共平面,乙炔中四个原子共直线,甲烷中三个原子共平面,因此该分子中共平面的原子数目最多为15个(甲基中碳原子和其中一个氢原子与其他原子共面);C.分子中的苯环中碳碳键是介于碳碳单键和双键之间独特的键;D.与 Cl_2 发生取代反应,可发生一氯取代、二氯取代及多氯取代,其中一氯取代甲基上的氢有一种产物,取代苯环上的氢有四种产物,因此取代反应生成多种产物。

3. D A.该物质含碳碳双键,能使酸性 KMnO_4 溶液褪色;B.3,3-Divinyl-1,4-pentadiene的分子式为 C_9H_{12} ,与

分子式相同、结构不同,二者互为同分异构体;C.1 mol该有机物含4 mol碳碳双键,最多可与4 mol H_2 加成;D.分子中含有饱和碳原子且与4个碳原子相连,具有甲烷的结构特点,所有碳原子不可能处于同一平面。

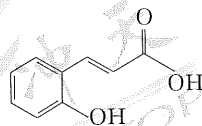
4. C

5. C A.根据肉桂酸的结构式可知分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$;B.肉桂酸双键碳所连的两个原子团均不同,故存在顺反异构;C.肉桂酸中苯环和碳碳双键可以发生加成反应,羧基可以发生取代反应,碳碳双键可以发生加聚反应;D.肉桂酸中含碳碳双键,苯甲酸中不含碳碳双键,两者结构不同,故两者不是同系物。

6. C A.由结构简式可知有机物分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$;B.该物质是由两分子不同的氨基酸 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 经脱水缩合而得;C.该物质属于二肽,不是高分子化合物,不属于蛋白质;D.该物质分子中含有两个羧基,故1 mol该物质最多可与2 mol NaHCO_3 溶液反应。

7. C A.绿原酸含有苯环,所以属于芳香族化合物,根据其结构简式可知分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$;B.该有机物中有6个 sp^3 杂化C原子依次相连,故有机物中所有碳原子不可能共平面;C.含有羟基的邻位碳原子上有H原子,故可以发生消去反应,生成双键;D.绿原酸含有两个酚羟基、一个羧基、一个酯基,酯基水解后的羟基为普通羟基,所以1 mol绿原酸最多消耗4 mol NaOH 。

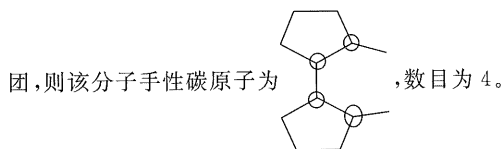
8. D A.该物质的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$;B.该物质中含有碳碳双键、酯基,不易溶于冷水;C.该物质中含有碳碳双键,能使酸性 KMnO_4 溶液褪色;D.1 mol该物质发生水解反应时,生成1 mol



。生成物中含有羧基、酚羟基,它们都能与 NaOH 发生反应,消耗2 mol NaOH 。

9. B A.螺环化合物X的分子式为 C_9H_{16} ,丙苯的分子式为 C_9H_{12} ,两者分子式不同,不互为同分异构体;B.螺环化合物X中连接甲基的两个碳原子为手性碳原子,则分子中含有2个手性碳原子;C.由结构简式可知,螺环化合物X中的碳原子都为饱和碳原子,饱和碳原子的空间构型为四面体形,分子中碳原子不可能共平面;D.由结构简式可知,螺环化合物X呈对称结构,其中含有四种氢原子,则一氯代物共有4种。

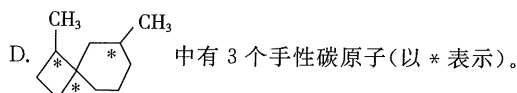
10. D A.根据该有机物的结构简式可知,其分子中含2个不饱和度,其分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$;B.该有机物中不含有卤素原子,不含有羟基,则不能发生消去反应;C.该有机物中碳原子均为 sp^3 杂化,则所有碳原子不可能共平面;D.手性碳原子连接4个不同的原子或原子



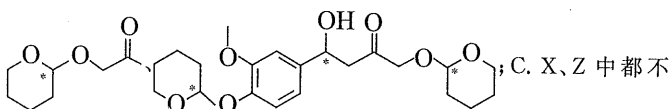
提升题

11. D A.化合物m,n均含有饱和碳原子,具有甲烷的结构特点,则所有碳原子不处于同一平面;B.螺[3,3]庚烷含有2种H,则一氯

代物有 2 种; C. 螺[3,4]辛烷与 3-甲基-1-庚烯的分子式不同, 含有的 H 原子数分别为 14、16, 二者不是同分异构体;



12. A B、Y、Z 中的手性碳原子如图所示(手性碳原子用 * 表示):

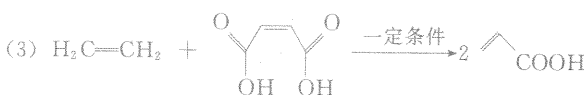


含有酚羟基, 因此不能用氯化铁溶液鉴别; D. 虚线框内有苯环、羰基决定的两个平面。但单键可以旋转, 因此虚线框内的所有碳原子不一定共平面。

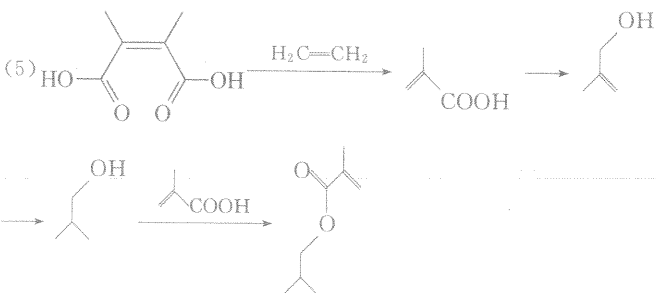
13. (1) ②醛基 O_2 、加热、催化剂 氧化反应

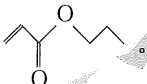
③羧基 NaOH 溶液 $-COONa$

(2) D 与水形成分子间氢键



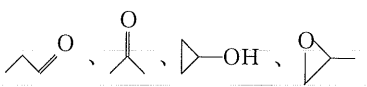
(4) 5 



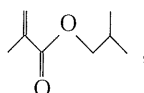
解析: E 与 G 发生酯化反应, 因此物质 H 为 .

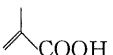
(2) 物质 D 中含有羧基, 能与水分子形成氢键, 因此物质 D 具有较好的水溶性。

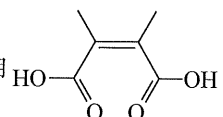
(4) 考虑到 F 的同分异构体其结构中不含有碳碳双键, 则可能的

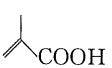
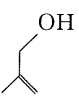
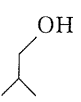
结构如下: 。其中含

有三组峰, 且峰面积之比为 4:1:1, 则符合条件的结构简式为 .

(5) 由化合物 N 的结构, 反推 N 的单体为 , 该单体可

由  和  发生酯化反应得到。参考 D $\rightarrow$ E 的

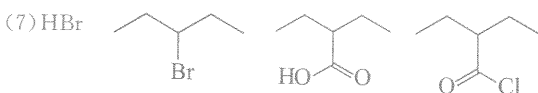
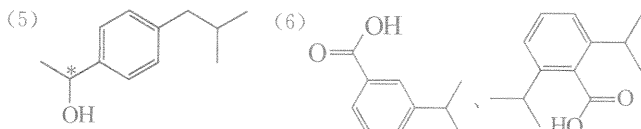
应路线, 可用  转化为 , 然后将

 先还原为 , 然后将其还原为 , 即可合成最终产物。

14. (1) 2-甲基丙酸 酮羰基 取代反应



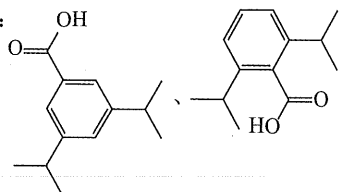
(3) 同系物 (4) 金属钠



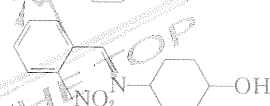
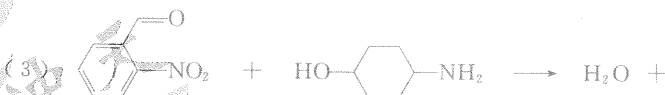
解析: (3) C、E 官能团相同, 仅相差两个 $-CH_2-$, 因此 C、E 的关系为同系物。

(4) E、F 之间的区别在于 E 中含有酮羰基, F 中含有羟基, 可选用金属钠作为鉴别两种物质的试剂。

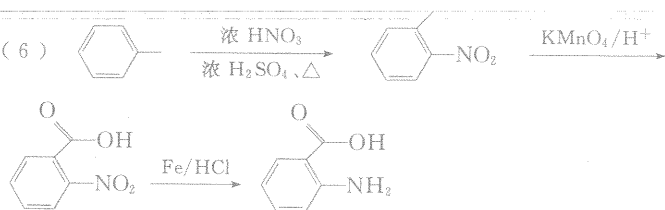
(6) 该种同分异构体能与 $NaHCO_3$ 溶液反应, 说明结构中含有羧基。由峰面积之比得知该结构中含有 4 个相同的甲基, 因此可能的结构如下:

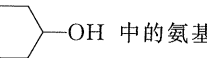


15. (1) 无 sp^3 杂化 (2) 氨基、羟基

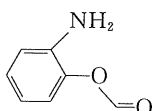
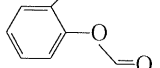


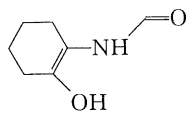
(4) 取代反应



解析: 根据反应①的反应条件、B 的结构简式可知 A 为甲苯。C 物质中的醛基与  中的氨基先发生加成反应, 然后再利用消去反应生成 D。D $\rightarrow$ E 发生还原反应, 据此作答。

(5) 依次分析符合该同分异构体的条件: ①能发生银镜反应, 说明该物质中含有醛基或甲酸酯基。②能水解, 这表明该物质中含有甲酸酯基或者酰胺基。③ 1 mol 该物质能最多消耗 2 mol NaOH,

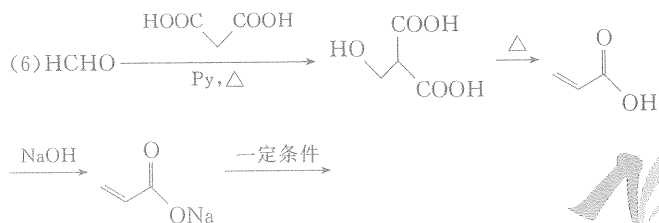
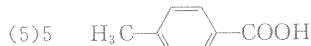
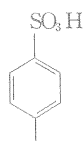
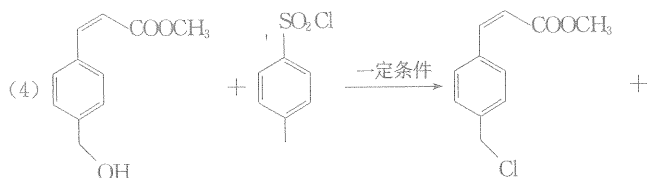
可知该符合条件的同分异构体的结构简式为  或 



°每种结构都存在邻、间、对三种情况,因此共有 6 种结构。最后,符合核磁共振氢谱有 4 组吸收峰,峰面积之比为 2:2:2:1 的结构简式为 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ 。

(6)根据题中给出的合成路线,可先将甲苯转化为邻硝基甲苯。考虑到氨基容易被氧化,所以将邻硝基甲苯转化为邻硝基苯甲酸。最后在 Fe/HCl 的作用下,将硝基还原为氨基,合成路线就此确定(或者参考题干中的合成路线,邻硝基甲苯在 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 的条件下转化为邻硝基苯甲醛,再将醛基氧化为羧酸)。

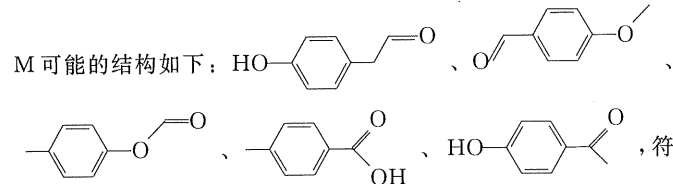
16. (1) $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ 羟基、醛基 (2)还原反应 (3) CH_3OCH_3



解析:(2)物质 A 在 KBH_4 的作用下生成 B,醛基转化为羟基,属于还原反应。

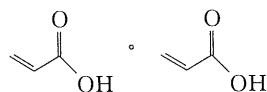
(3) CH_3OH 在浓 H_2SO_4 、加热的条件下可发生分子间脱水,生成二甲醚。

(5)M 是 B 的同分异构体,M 含有碳氧双键,则含有的官能团可能为酮羰基、酯基、羧基或醛基,且苯环上仅含有对位的取代基,则



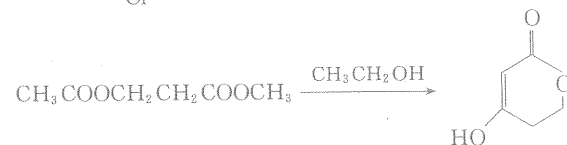
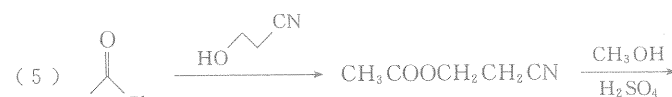
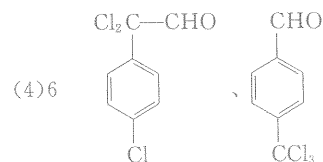
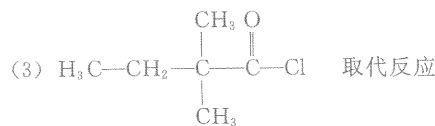
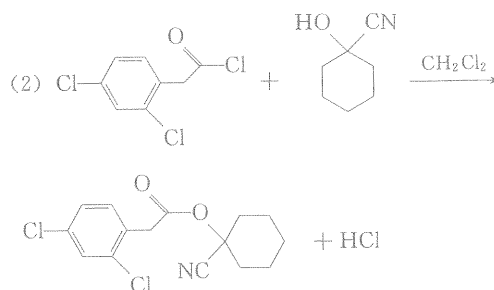
符合条件的结构共 5 种。能与 NaHCO_3 溶液反应的,说明该结构中含有羧基。

(6)参考 $\text{B} \rightarrow \text{D}$ 的反应路线,首先将 HCHO 转化为 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$,在加热条件下 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 转化为



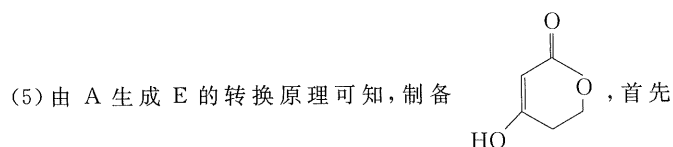
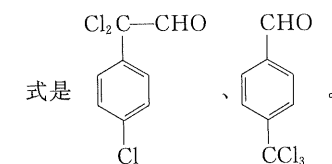
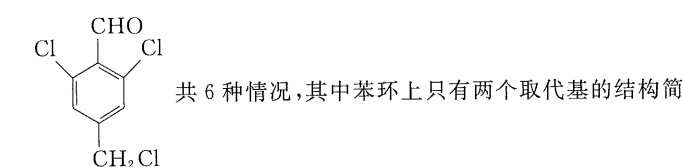
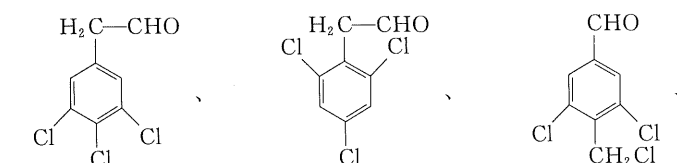
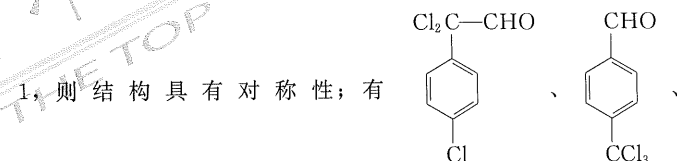
与 NaOH 溶液反应后生成丙烯酸钠,最终形成目标产物。

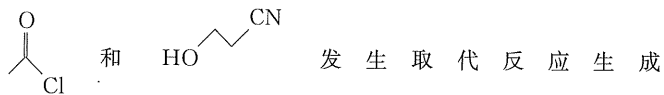
17. (1) $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}$ 酯基、碳氯键



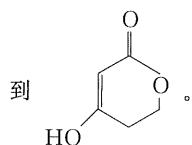
解析:由流程可知,A 中与羰基相连的氯与 B 发生取代生成 C;C 与甲醇反应,C 中 $-\text{CN}$ 变为酯基;D 和乙醇反应生成 E,E 中羟基与 F 发生取代反应生成 G。

(4)满足下列条件的 A 的芳香族同分异构体,①能发生银镜反应,含有醛基;②核磁共振氢谱共有三组峰,且峰面积之比为 2:2:





$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 在甲醇和硫酸作用下生成 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, 然后在乙醇作用下成环得



专题二十七 生活中常见的有机物

焦点 1 乙醇与乙酸

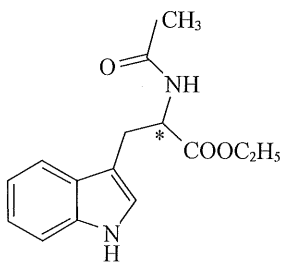
基础题

1. A A. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 为苯酚, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 为苯甲醇, 它们不属于同类别的物质, 不互为同系物。

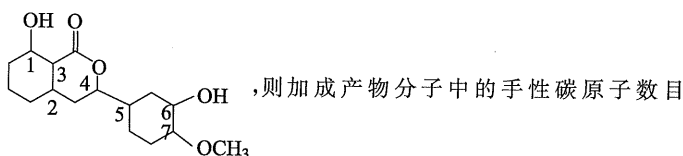
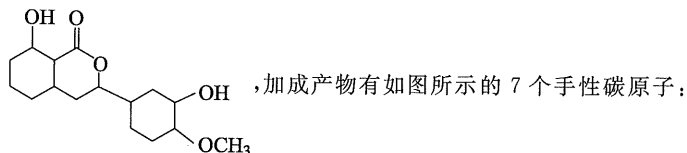
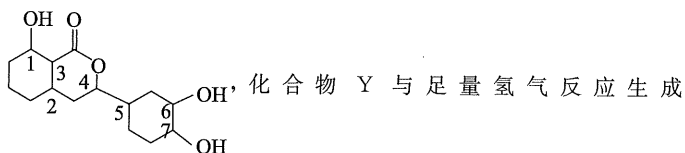
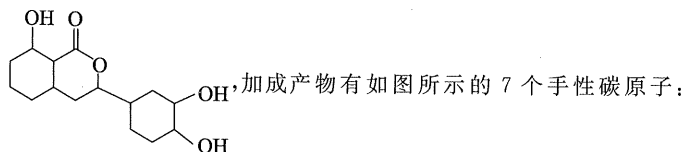
2. D D. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 为苯甲醛, 选项中的结构简式为苯乙醛。

3. C B. 该反应产物中含有碳碳双键, 能与酸性 KMnO_4 溶液发生氧化还原反应使其褪色; C. 与碳碳双键直接相连的碳原子处于同一平面, 单键可以旋转, 该反应产物中最少时只有 4 个碳原子共面; D. 该反应产物中含有羧基, 在一定条件下能与乙醇发生酯化反应, 酯化反应属于取代反应。

4. D D. 同一个碳原子连接 4 个互不相同的原子或基团时, 这种碳原子称为手性碳原子。该物质中的手性碳原子的位置如图(手性碳原子用 * 标出):



5. C A. 互为同系物的有机物必须是同类物质, 分子中含有相同数目的相同官能团, 由结构简式可知, 化合物 X 的官能团为羟基和酯基, 化合物 Y 的官能团为羟基、酯基和醚键, 两者所含官能团不同, 不可能互为同系物; B. 由结构简式可知, 化合物 X 中含有的酚羟基的邻、对位上的氢原子能与溴水反应, 则 1 mol X 最多能与 5 mol Br_2 发生取代反应; C. 化合物 Y 在酸性条件下水解得到的水解产物中含有醇羟基, 与羟基相连的邻碳原子上连有氢原子, 一定条件下可发生消去反应; D. 手性碳原子为连有 4 个不同原子或原子团的饱和碳原子, 化合物 X 与足量氢气反应生成



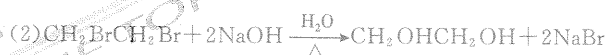
相等。

6. C A. 芳香同分异构体含吡啶环或苯环, 则 MPy 除本身外, 甲基与 N 原子位于相间、相对位置, 还可能为苯胺, 有 3 种芳香同分异构体; B. EPy 中含有两个饱和碳原子, 与碳相连的四个原子形成四面体结构, 一定不处于同一平面内, 故所有原子不可能共平面; C. 吡啶()属于芳香化合物, 应该和苯的性质相似, 与吡啶相连的碳上有氢原子, 可以被酸性高锰酸钾氧化而使其褪色, 羟基也可以使酸性高锰酸钾褪色, 所以酸性高锰酸钾褪色不能证明 EPy 中羟基的存在; D. 甲醛中碳氧双键断裂, MPy 侧链甲基上断开一个碳氢键, 氢原子与氧原子相连, MPy 侧链甲基上的碳与甲醛的碳原子相连, 形成 EPy, 发生加成反应。

7. D A. 橙花醇含有醇羟基和双键, 故能发生取代反应和加成反应; B. 在浓硫酸催化下加热脱水, 发生消去反应, 能生成 2 种四烯烃; C. 1 mol 橙花醇在氧气中充分燃烧, 需消耗 470.4 L 氧气(标准状况); D. 1 mol 橙花醇在室温下与溴的四氯化碳溶液反应, 最多消耗 3 mol 溴, 即 480 g 溴。

提升题

8. (1) 碳碳双键



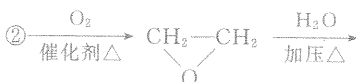
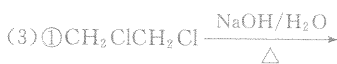
(3) 取代反应



(4) E 结构中的羟基不仅增大了材料的亲水性和吸水性, 而且分子中的羟基和羰基等官能团与水之间产生氢键等作用, 形成网状结构的凝胶, 使隐形眼镜更柔软。

9. (1) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 醚键

(2) 二者分子间形成氢键



从原子利用率的角度考虑, 路线①第二步的取代反应有副产物, 原子利用率低, 而路线②的原子利用率较高

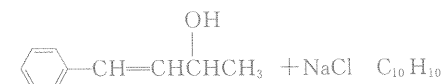
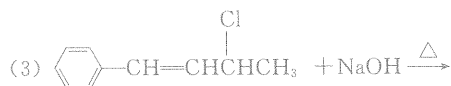
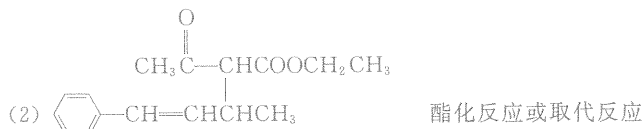
(从环境保护的角度考虑, 路线①使用了有毒的 Cl_2 和有腐蚀性的 NaOH , 对环境不够友好。或从原料成本的角度考虑, 路线①使用了 Cl_2 和 NaOH , 而路线②使用了 O_2 和 H_2O , 成本更低)

解析: (3) ① 乙烯与 Cl_2 发生加成反应, 生成 1,2-二氯乙烷, 1,2-二氯乙烷在 NaOH 水溶液中加热发生水解反应生成乙二醇,

故答案为: $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}}$;

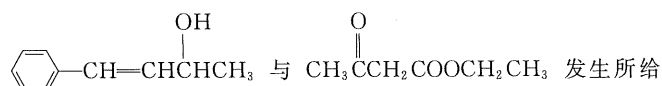
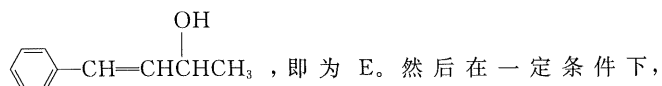
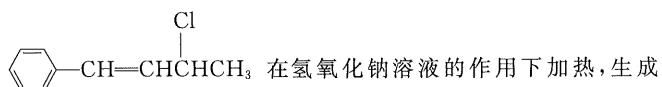
②根据题干信息 i、ii 可知, 乙烯可在加热条件下催化氧化制得环氧乙烷(), 环氧乙烷与水在加压、加热的条件下化合为乙二醇。

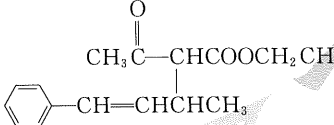
10. (1) 乙酸乙酯 碳碳双键和羟基

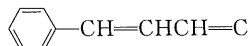


(4) 4

解析: 由有机物的转化关系可知, 乙醇和乙酸在浓硫酸加热的条件下, 生成乙酸乙酯, 则 B 为 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$;



信息中的反应, 最终生成  , 即为 F。

(3) D 与氢氧化钠的乙醇溶液发生消去反应, 生成  , 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ 。

(4) 根据题目的要求, G 的结构中需要有碳碳双键和两个羟基, 而且在 Cu 催化下与 O_2 反应后的产物能发生银镜反应, 说明至少有一个羟基相连的碳原子上有两个氢原子, 那么 G 可以视为丁烯分子中的氢原子被两个羟基取代的衍生物。符合条件的结构简式为: $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (该结构存在顺反异构, 视为两种)、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 。

焦点 2 基本营养物质

基础题

1. C 2. B

3. D A. 淀粉和纤维素都属于多糖, 两者水解的最终产物都为葡萄糖; B. 油脂在酸性条件下水解成高级脂肪酸和甘油, 在碱性条件下水解成高级脂肪酸盐和甘油, 则油脂的水解反应可用于生产甘油; C. 氨基酸中含有氨基和羧基, 氨基酸可以通过缩聚反应形成蛋白质, 蛋白质水解最终生成氨基酸, 故氨基酸是组成蛋白质的基本结

构单元; D. 天然高分子的相对分子质量上万, 淀粉和纤维素都是天然高分子, 而油脂的相对分子质量还不到 1000, 故油脂不属于高分子。

4. C A. 蚕丝的主要成分是蛋白质; B. 煤的气化、液化是将煤转化为气体燃料、液体燃料, 属于化学变化; C. 石油裂化可以将长链的烃断裂为短链的烃, 其目的主要是提高轻质油产量, 尤其是汽油; D. Na_2SO_4 不属于重金属盐, 可以使蛋白质发生盐析而不是变性。

5. A A. 水解后的溶液中加入碘水不显蓝色, 可知溶液中无淀粉, 说明淀粉已完全水解; B. 水解后的溶液不能发生银镜反应, 可知溶液中无葡萄糖, 说明淀粉未水解; C. 蛋白质遇重金属盐溶液发生变性, 与判断淀粉是否水解无关; D. 水解后的溶液能使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液变为绿色, 可知溶液中有葡萄糖, 说明淀粉已水解, 但不能说明淀粉已经完全水解。

6. B A. 油脂在碱性条件下发生的水解反应为皂化反应, 属于取代反应; B. 盐析是可逆的, 通过盐析和溶解可以分离提纯蛋白质; C. 在酒化酶的作用下葡萄糖分解成乙醇和二氧化碳, 此反应不是水解反应; D. 汽油属于各种液态烃的混合物, 烃和氢氧化钠溶液不反应。

提升题

7. C A. 结构相似、分子组成上相差一个或若干个 $-\text{CH}_2-$ 原子团的化合物互称为同系物。葡萄糖比核糖多一个 CHOH , 两者不互为同系物; B. 醛基中碳原子为 sp^2 杂化; D. 生物大分子的相对分子质量较大, 淀粉、纤维素、蛋白质、核酸等属于生物大分子, 核糖不是生物大分子。

8. A A. 根据图示结构简式可知, 没食子酸分子中含(酚)羟基, 可与 FeCl_3 溶液发生显色反应; B. 食用植物油长期敞口放置会加速油的变质; C. 味精摄取过多抑制性神经质就会使人体中各种神经功能处于抑制的状态, 从而出现眩晕、头痛、嗜睡、肌肉痉挛等一系列的症状, 且味精中含有钠, 过多摄取还会导致高血压等; D. 淀粉水解得到葡萄糖, 葡萄糖在酶的作用下发生反应生成乙醇和二氧化碳。

9. C 淀粉的分子式可以表示为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, 但 n 值不同, 因此淀粉属于混合物。

专题二十八 官能团与有机化学反应——烃的衍生物

焦点 1 烃的衍生物的结构与性质

基础题

1. D A. 该化合物中羟基直接连接在苯环上, 因此该物质不属于芳香醇; B. 两个苯环和侧链的平面都可以通过旋转后, 处在同一平面上, 因此该分子中的所有碳原子可以共平面; C. 该分子不存在对称结构, 因此苯环上的一氯代物有七种; D. 该分子中存在的官能团为羟基、碳碳双键。

2. C A. 由结构式可知, 该物质含有多个羟基、一个羧基, 它们之间可以形成氢键, 所以该物质可形成分子内氢键; B. 由结构式可知, 该物质含有碳碳双键、羟基, 可使酸性高锰酸钾溶液褪色; C. 由结构式可知, 该物质含有羟基、酯基、醚键、羧基 4 种含氧官能团; D. 由结构式可知, 该物质含有酚羟基和羧基, 可与 Na_2CO_3 水溶液发生反应。

3. A. 由结构简式可知,奥昔布宁的分子式为 $C_{22}H_{31}NO_3$; B. 由结构简式可知,奥昔布宁分子中与羟基相连碳原子的邻碳原子上含有氢原子,一定条件下能发生消去反应; C. 由结构简式可知,奥昔布宁分子中含有碳碳三键,能与溴的四氯化碳溶液发生加成反应,使溴的四氯化碳溶液褪色; D. 由结构简式可知,奥昔布宁分子中不含酚羟基,不能使氯化铁溶液显紫色。

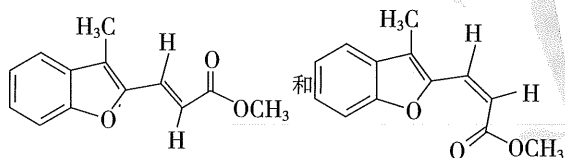
4. D. A. 由法匹拉韦的结构可知,其由 C、H、O、N、F 五种元素组成; B. 由结构简式可知,分子结构中的所有碳原子均为不饱和碳原子,不存在手性碳原子; C. 该分子结构中含有碳碳双键,能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色; D. 该有机物的 3 个 N 原子中有两个为 sp^3 杂化,另外 1 个为 sp^2 杂化。

5. D. A. 分子中含有酯基和酮羰基; B. 该分子中含有多个甲基,所有碳原子不可能共平面; C. 手性碳原子是连有 4 个不同基团的碳原子,然而 α 碳原子上连有 2 个甲基,不是手性碳原子。

6. B. A. 化合物 A 与 D 的分子式相同,但结构不同。因此, A 与 D 互为同分异构体; B. 化合物 B 为丙炔,该物质中含有 1 个甲基,因此该物质的所有原子不可能处于同一直线上; C. 丙炔中含有碳碳三键,可使溴水褪色; D. 手性碳原子是指连有 4 个不同的原子或基团的碳原子。依照定义可判断,在 C、D 的结构中均不含有手性碳原子。

7. C. A. 分子中含有醇羟基和羧基,所以能发生缩聚反应; B. 碳碳双键能和溴发生加成反应,且碳碳双键和溴以 1:1 反应,则 1 mol S-诱抗素能与 3 mol Br_2 发生加成反应; C. 分子中连接醇羟基的碳原子上不含氢原子,所以不能发生催化氧化反应生成醛; D. S-诱抗素不含苯环,所以不属于芳香族化合物。

8. B. A. X 的邻位羟基氢原子与羰基氧形成的是分子内氢键,熔沸点低,该同分异构体中对位的羟基氢原子与羰基氧形成的是分子间氢键,熔沸点高; B. X 结构中酚羟基的邻位和对位有氢原子,可与 $HCHO$ 发生缩聚反应; C. Z 分子存在的顺反异构体为



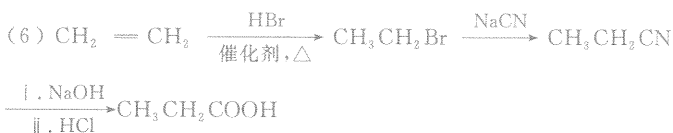
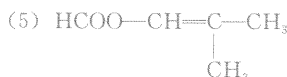
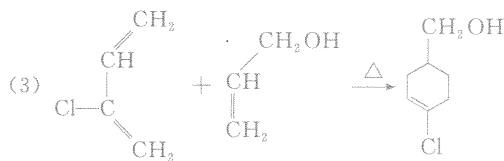
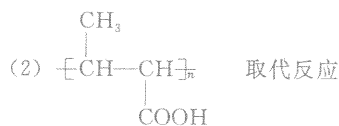
D. 与 $NaOH$ 反应时, X 发生酚羟基的中和反应, Y 发生溴原子和酯的水解反应, Z 发生酯的水解反应,等物质的量的 X、Y、Z 消耗的 $NaOH$ 的物质的量之比为 1:2:1。

9. C. A. M 中含有 Br 原子, P 中不含 Br 原子,原子利用率不是 100%; B. 化合物 M 中不含手性碳原子; D. 化合物 P 中含有碳碳三键,既能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色,又能使溴水褪色。

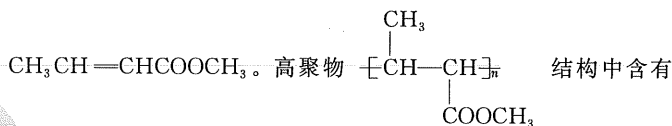
提升题

10. B. A. 由甲的结构简式可知,甲中含有酯基和羟基两种官能团; B. 乙中含有酚羟基和酯基,1 mol 酚羟基和 1 mol 酯基均消耗 1 mol $NaOH$,但该结构中的酯基水解得到酚羟基又消耗 1 mol $NaOH$,故 1 mol 乙能消耗 3 mol $NaOH$; C. 丙中含有酚羟基和碳碳双键,均易被高锰酸钾氧化使其褪色; D. 丙中甲基碳原子为 sp^3 杂化,其余碳原子采用 sp^2 杂化,该结构中苯环、碳碳双键、酯基片段均为平面结构,所有碳原子可能共平面。

11. (1) 丙烯 碳碳双键、酯基

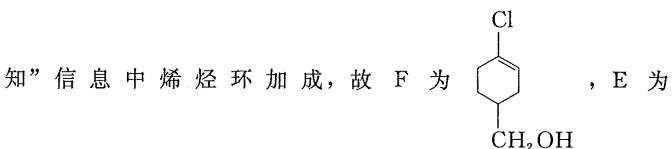
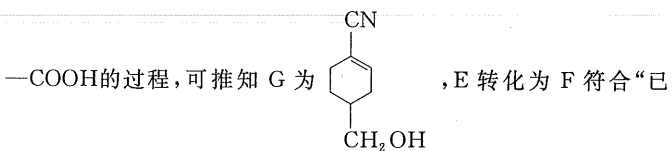
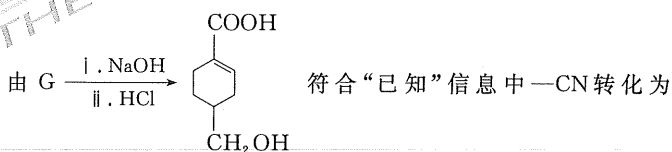


解析:由高聚物 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -[CH-CH]_n- \\ | \\ COOCH_3 \end{array}$ 结构特点可推知,该高聚物是由 B 通过加聚反应得到的,因此 B 的结构简式为



酯基,在 $NaOH$ 溶液中共热发生酯的水解反应,再酸化生成羧基,

故 C 的结构简式为 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -[CH-CH]_n- \\ | \\ COOH \end{array}$ 。运用逆合成分析法思考,



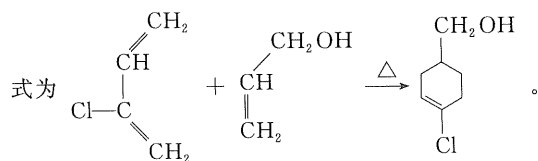
$CH_2=CHCH_2OH$ 。D 是 A 与 Cl_2 的反应产物, D 又能在 $NaOH$ 水溶液共热转化为 $CH_2=CHCH_2OH$,该过程应为卤代烃水解反应生成醇羟基,所以 D 为 $CH_2=CHCH_2Cl$,可得 A 的结构简式为 $CH_2=CHCH_3$ 。

(1)通过以上分析知, A 为 $CH_2=CHCH_3$,名称是丙烯, B 结构简式为 $CH_3CH=CHCOOCH_3$,含有官能团名称是碳碳双键和酯基;

(2) C 的结构简式为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH---} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, D 发生取代反应生成 E, D

→E 的反应类型为取代反应;

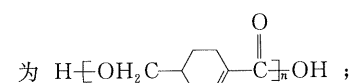
(3) 根据分析可知 E→F 发生“已知”信息中烯烃环加成, 化学方程



(4) $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 分子中含有 2 个通过 C—C 连接的 $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 结构,

两个 $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 的平面通过单键旋转而共平面, 所以该分子中所有原子可能处于同一平面上, 所以最多共有 10 个原子共平面;

$\text{HOH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ 分子间羧基与醇羟基之间酯化脱水形成高分子, 属于缩聚反应, 生成高聚物的结构简式



(5) B 结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$, B 的同分异构体中, 与 B 具有相同的官能团且能发生银镜反应, 说明含有碳碳双键和酯基、醛基, 为甲酸酯, 符合条件的同分异构体有 $\text{HCOOCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{HCOOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{HCOOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$ 、 $\text{HCOOCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{HCOOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{HCOOC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, 其中核磁共振氢谱为 3 组峰, 且峰面积之比为 6:1:1 的是 $\text{HCOO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$;

(6) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和 HBr 发生加成反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 和 NaCN 发生取代反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ 在碱性条件下发生水解反应然后酸化得到 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, 所以其合成路线为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{催化剂}, \Delta]{\text{HBr}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{NaCN}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{I. NaOH}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

焦点 2 有机反应类型

基础题

1. C A. 苯、碳碳双键和羰基是平面结构, 故所有碳原子都有可能共平面; B. 碳碳双键上, 每个碳原子连有不同基团时存在顺反异构, 则此有机物存在顺反异构体; C. 酚可以和溴水发生取代反应、碳碳双键可以和溴发生加成反应, 1 mol 此有机物最多能与 3 mol Br_2 发生反应; D. 含羰基、碳碳双键和苯环均可与氢气发生还原反应、含酚羟基可以发生取代反应。

2. A A. 分子中含有碳碳双键和苯环, 可以催化加氢, 含有酚羟基, 可以被酸性高锰酸钾溶液氧化; B. 分子中含有甲基, H 和 C 原子不共平面; C. 分子中含有酚羟基, 可以与 FeCl_3 溶液发生显色反应, 不含羧基, 不能与 NaHCO_3 反应; D. 分子中不含醇羟基或卤素原

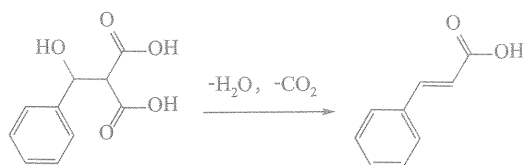
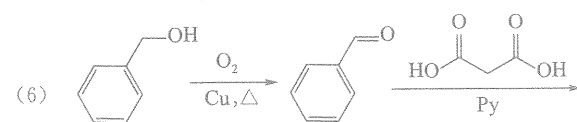
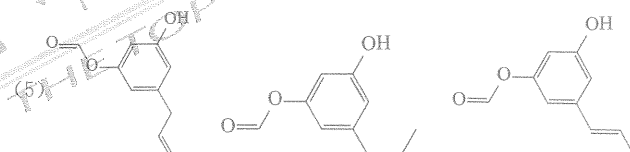
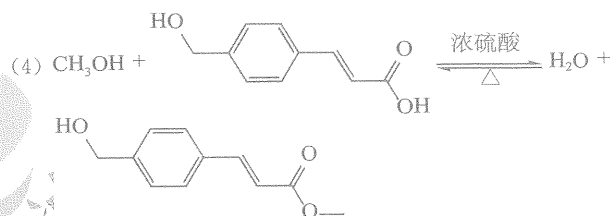
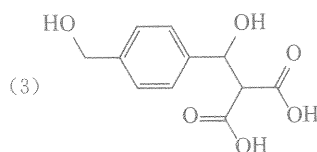
子等可以发生消去反应的官能团, 不能发生消去反应。

3. C A. 由结构简式可知, 氯喹和羟基氯喹都含有氮原子, 氮原子能与盐酸反应形成离子化合物; B. 由结构简式可知, 氯喹和羟基氯喹的官能团不同, 可用红外光谱区分; 氯喹和羟基氯喹的氢原子类型不同, 也能用核磁共振氢谱区分; C. 由结构简式可知, 氯喹和羟基氯喹都是烃的衍生物, 都能在氧气中燃烧发生氧化反应; D. 由结构简式可知, 氯喹和羟基氯喹均有 1 个手性碳原子, 其分别与足量的氢气发生加成反应后, 手性碳原子均增加为 5 个, 则发生加成反应后分子中的手性碳原子数均发生了改变。

4. D A. 对羟基扁桃酸中连接醇羟基的碳原子的相邻碳原子上不含氢原子, 所以不能发生消去反应; B. 对羟基扁桃酸中含有饱和碳原子, 具有四面体结构, 故分子中所有原子不可能共面; C. 乙醛酸与 H_2 在热的镍催化下发生加成反应生成 HOCH_2COOH , HOCH_2COOH 中含有羟基和羧基两种官能团; D. 对羟基扁桃酸中含有酚羟基, 遇到 FeCl_3 溶液显紫色, 乙醛酸遇到 FeCl_3 溶液不能发生显色反应, 可以鉴别。

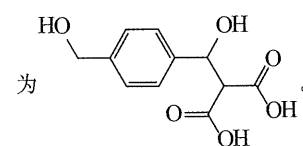
提升题

5. (1) 对二甲苯(或 1,4-二甲苯) 醛基 (2) 还原反应 取代反应



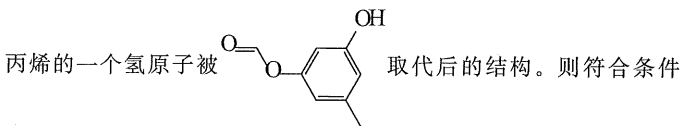
解析: 根据 E→F 的反应条件以及 F 的结构简式, 可知 E 物质为 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 。D 转化为 E 的过程中脱去 1 分子

H_2O 、1 分子 CO_2 , 且 C→D 的反应为加成反应, 则物质 D

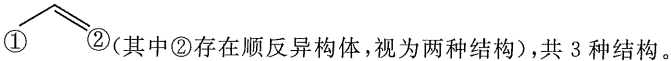


(2)B→C是由醛基加氢转化为醇羟基的过程,该过程属于还原反应;物质F中苯环侧链上的羟基被氯原子取代,因此F→G的反应类型为取代反应。

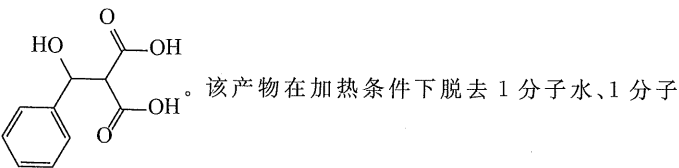
(5)E的同分异构体遇FeCl₃溶液发生显色反应,说明该分子中含有酚羟基。能发生银镜反应和水解反应,说明该分子为甲酸形成的酯。第三个取代基要求为3个碳原子的直链结构,则该取代基中含有碳碳双键。又因为三个取代基互不相邻,可将问题转化为



的物质结构有如下两种形式(序号为连接上述取代基的碳原子):



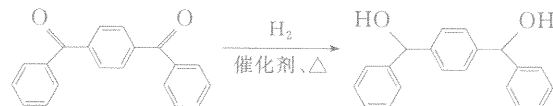
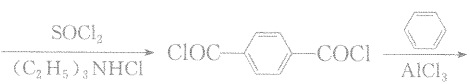
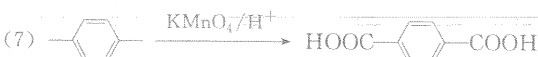
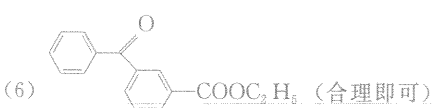
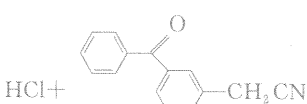
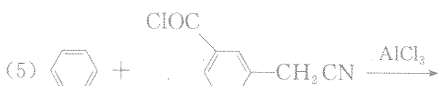
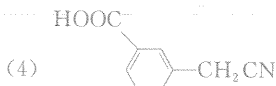
(6)参考C→E的反应路线,首先将苯甲醇转化为苯甲醛。然后苯甲醛在Py的作用下与丙二酸发生加成反应得到



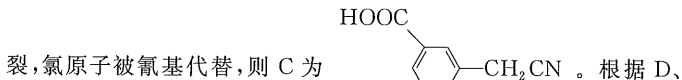
CO₂后,最终得到肉桂酸。

6. (1)3-甲基苯甲酸(或间甲基苯甲酸)

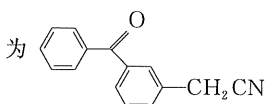
(2)C₈H₇O₂Cl (3)酮羰基、羧基



解析:B与NaCN反应得到C,结合C的化学式可知B中碳氯键断裂,氯原子被氰基代替,则C为



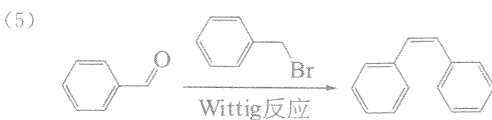
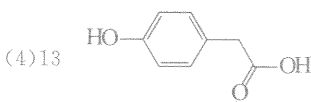
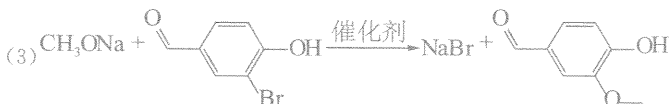
F的结构简式以及E的化学式可推出E



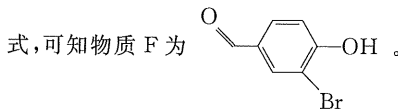
(6)目标产物需要连接苯环,参考题目中C→D→E的合成路线,即

为所得。

7. (1)C₆H₁₂O₃ 取代反应

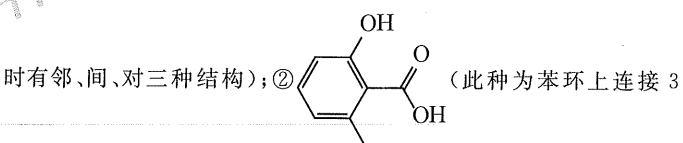
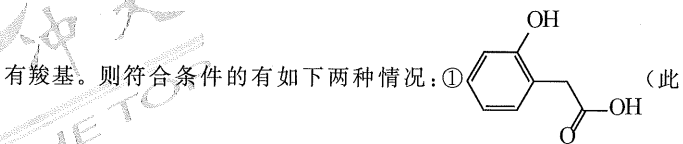


解析:B+C→D的反应参考题目中给出的Wittig反应,可知物质C为2-甲基丙醛。再由E→F→G的反应条件以及E、G的结构简式,可知物质F为

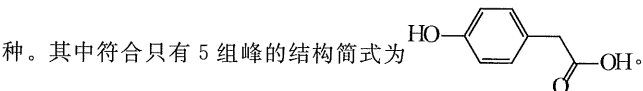


(1)物质A的羟基被替换为物质B中的溴原子,则A→B的反应类型为取代反应。

(4)G的同分异构体遇FeCl₃溶液发生显色反应,说明该分子中含有酚羟基。能与饱和碳酸氢钠溶液反应,说明该物质的结构中含有羧基。则符合条件的有如下两种情况:①

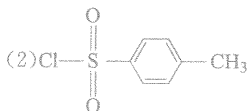


个不同的取代基,共有10种结构),符合条件的同分异构体有13

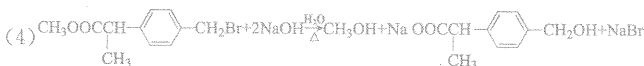


(5)根据Wittig反应可知,最终的产物是由溴化苄和苯甲醛反应得到的。溴化苄通过水解反应得到苯甲醇,苯甲醇通过氧化得到苯甲醛,最终得到合成路线。

8. (1)羟基、酯基 4

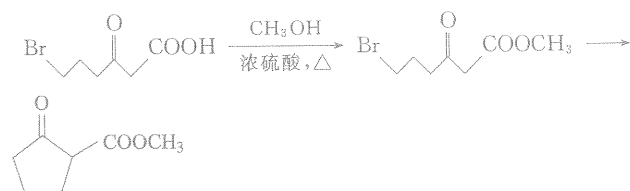
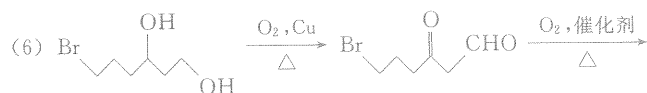


(3)取代反应



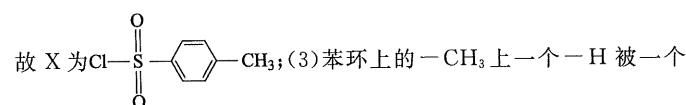
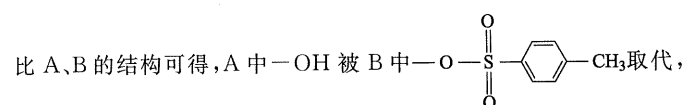
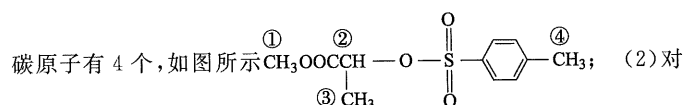
取D少量溶液于试管,D与NaOH水溶液共热后加硝酸酸化,再加

硝酸银溶液,若有浅黄色沉淀生成,则原溶液中含有溴原子。

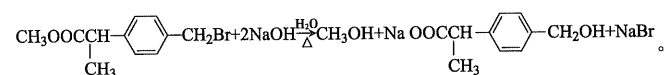


解析:A中官能团为醛基和酯基;

原子轨道采用 sp^3 杂化方式的碳原子有 4 个单键,B分子中这样的



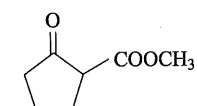
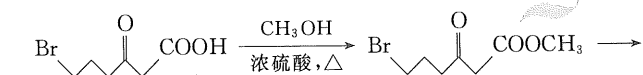
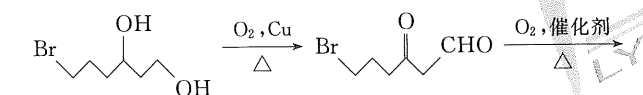
$-\text{Br}$ 取代,所以 $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 为取代反应; (4)这个反应属于酯在碱性



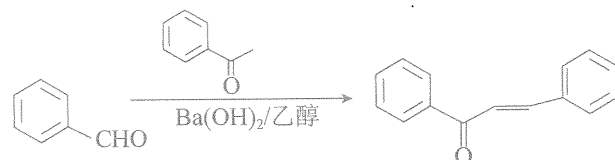
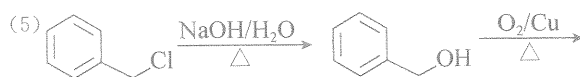
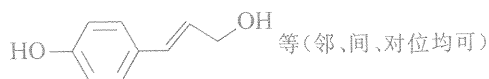
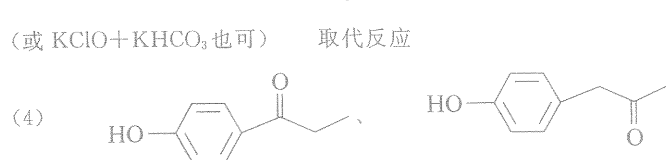
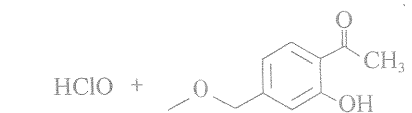
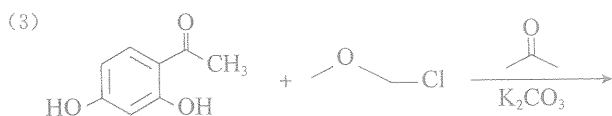
(5)A 的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$,不饱和度为 1,同分异构体符合条件:a 仅含两种官能团,b 有 $-\text{COOH}$,c 有 $-\text{CH}_2\text{OH}$,所以符合条件的结



(6)该物质的合成流程图:

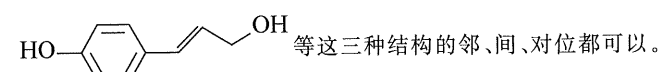
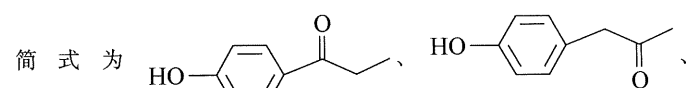


9. (1) $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ 醛基、羟基 (2) A



解析:(2)A. I 中含有酚羟基,它容易与 NaOH 发生反应;B. 烷基上的碳属于 sp^3 杂化,苯环、酮羰基上的碳属于 sp^2 杂化;D. VI 和 VII 中连接碳碳双键两端的碳原子连有的两个基团不同,因此存在顺反异构。

(4) V 的同分异构体能与 FeCl_3 反应显色,表明该物质结构中存在酚羟基;不发生银镜反应,表明该物质中不含醛基。综上,符合条件的结构



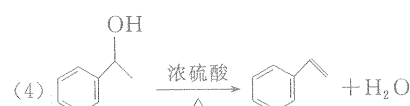
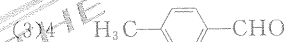
(5)参考题目中 III 与 V 合成 VI 的路线,最终的合成物质可以由苯甲醛和苯乙酮合成而来。那苯甲醛可以从苯甲醇氧化得到,苯甲醇由一氯甲苯水解反应生成,合成路线即可得到。

专题二十九 有机合成推断

基础题

1. (1)碳碳双键、羧基

(2)加成反应(或还原反应)

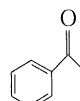


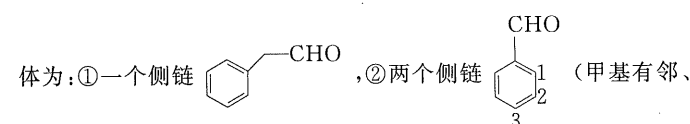
(5) O_2 、 Ag (或催化剂)、加热

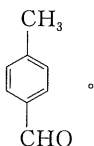
(6)阴极

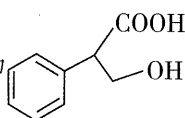
(7)b



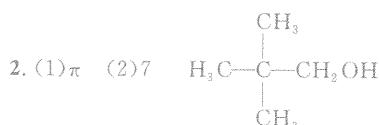
解析:(3)A 的结构简式为  ,其符合题目要求的同分异构



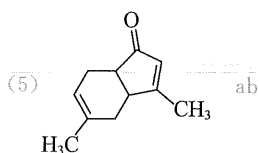
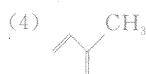
其中核磁共振氢谱中呈现四组峰的结构简式为 。

(7) E 结构简式为 : a. E 中含有羧基和醇羟基, 所以

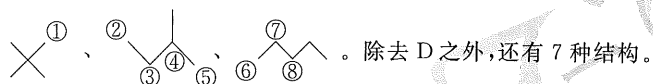
可以发生聚合反应; b. 苯环及直接连在苯环上的碳原子共平面, 连接羧基和苯环的碳原子为饱和碳原子, 该碳原子采取 sp^3 杂化, 为四面体结构, 由于单键可以旋转, 所以分子中最多有 8 个碳原子共平面; c. 分子中连接羧基和苯环的碳原子连了 4 个不同的原子或原子团, 该碳原子为手性碳原子, 分子中只有该碳原子为手性碳原子; d. E 分子中含有羧基和羟基, 由于羧基和羟基间距小, 所以该分子既可形成分子内氢键, 又可以形成分子间氢键。



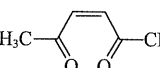
(3) 消去反应 2-甲基-2-丁烯 9 乙酸 丙酮



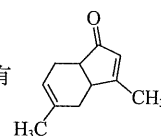
解析: (2) D 的同分异构体中含有相同的官能团, 此时 D 可简写为 $C_5H_{11}-OH$, 共有 8 种结构 (标记数字处为羟基所在位置):



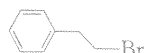
(3) 烯烃被足量酸性高锰酸钾氧化时, 碳碳双键断裂, 形成碳氧双键, 碳碳双键的碳原子上有 2 个 H 的会被氧化为 CO_2 , 碳碳双键的碳原子上有 1 个 H 的会被氧化为羧基, 碳碳双键的碳原子上没有 H 的会被氧化为酮羰基, 则 E 与足量酸性高锰酸钾反应生成的有机物的名称为乙酸和丙酮。

(4) F 发生消去反应生成 G () , G 与  发生狄尔斯-阿尔德反应得到 H。

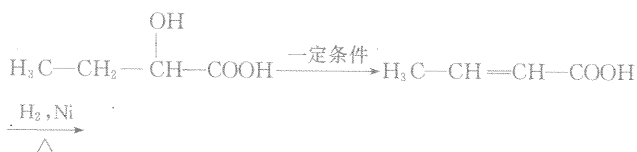
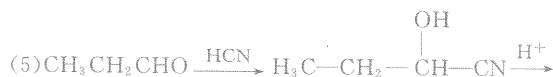
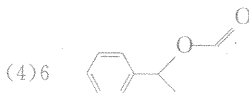
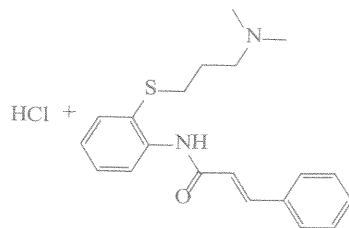
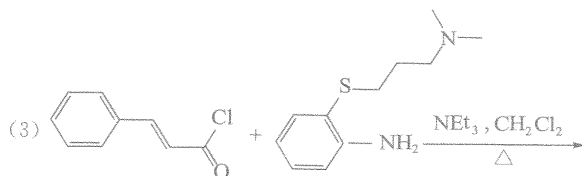
(5) 结合已知的羟醛缩合反应的信息可知 H 在碱性环境下发生分

子内羟醛缩合反应, 主要产物还有 。若经此路线将

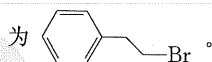
H 转化为 I, 得到的产物中既有 I 又有 J, 且主产物、副产物结构相似, 难以分离。

3. (1) C_8H_8O  羧基、碳碳双键

(2) 氧化反应 新制氢氧化铜悬浊液 (或新制银氨溶液)



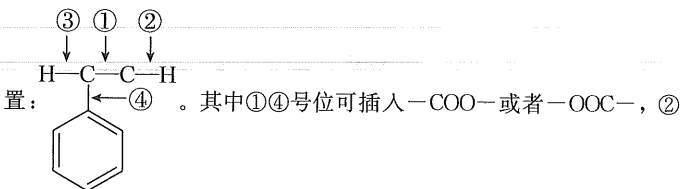
【解析】根据 C 的结构简式, 可知 A 的结构中含有苯环, 且只有一个取代基。同时 A 的不饱和度为 4, 则苯环上的两个碳原子以单键的形式连接, 再由 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 的反应过程可知 B 为苯乙醇, 则 A



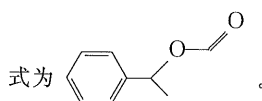
(2) $B \rightarrow C$ 是由苯乙醇转化为苯乙醛的过程, 该过程属于氧化反应。C 中含有醛基, 醛类物质可以在水浴加热条件下发生银镜反应 (或与新制的氢氧化铜悬浊液在加热的条件下反应)。

(3) $G + H \rightarrow M$ 的反应类型为取代反应, 产物除了肉桂硫胺 (M), 还有 HCl 生成。

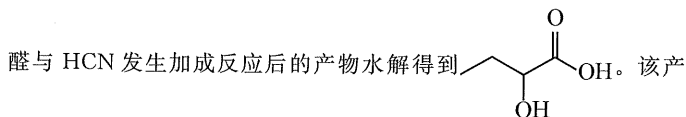
(4) 考虑到苯丙酸的结构, 其同分异构体含有苯环和酯基, 且只有一个取代基, 可考虑将 $-COO-$ 或者 $-OOC-$ 插入如图所示的位



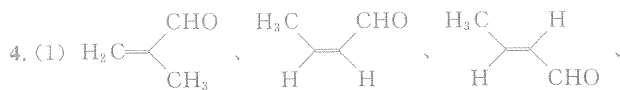
号位可插入 $-OOC-$, ③ 号位可插入 $-COO-$, 共计 6 种结构。符合支链上核磁共振氢谱有 3 组峰, 且峰面积之比为 1:1:3 的结构简



(5) 参考 $B \rightarrow D$ 的反应路线, 首先将 1-丙醇转化为丙醛。然后将丙

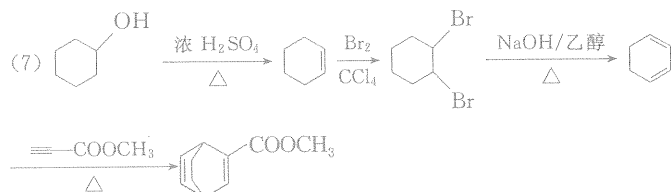


物再经过消去反应, 消去反应后的产物与 H_2 发生还原反应后, 最终得到正丁酸。



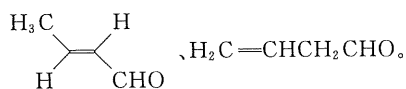
(2) 4 (3) $\equiv\text{COOH}$ (4) 加成反应

(5) $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 羰基、酯基 (6) 1 a



解析: (1) A 的链状同分异构体可发生银镜反应说明该同分异构体

中含有醛基, 故可能的结构为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CHO})\text{CH}_3$ 、 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CHO})=\text{CH}_2$ 、



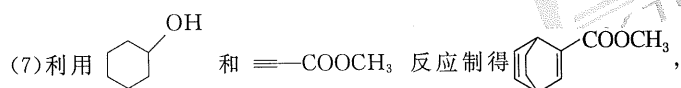
(2) 根据 B 的结构, 有机物 B 中含有 4 种不同化学环境的 H 原子, 故在核磁共振氢谱中有 4 组峰。

(3) 根据有机物 C 和有机物 D 的结构, 有机物 C 与有机物 X 发生酯化反应生成有机物 D, 则有机物 X 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$;

(4) D→E 为已知条件的反应, 反应类型为加成反应;

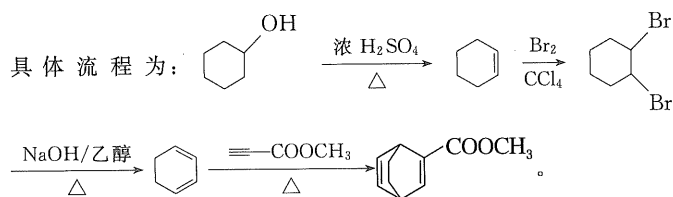
(5) 根据 F 的结构简式, 有机物 F 的分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$, 有机物 G 中含有的官能团名称是酯基、羰基;

(6) 根据有机物 H 的结构, 有机物 H 中含有 1 个手性碳原子, 为左下角与羟基相连的碳原子; 有机物 H 中含有羟基, 可以与金属 Na 发生反应; 有机物 H 中含有羟基, 可以与酸性高锰酸钾溶液反应, 同时与苯环相连的 $-\text{CH}_3$, 也可与 KMnO_4 反应; 有机物 H 中含有酯基, 可以被 NaOH 水解; 有机物 H 中不含与 CHCl_3 反应的基团, 故不与 CHCl_3 反应, 故选择 a。



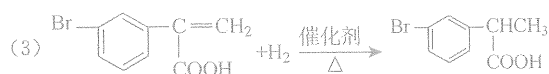
可先将环己醇脱水得环己烯, 将环己烯 () 与溴发生加成反应再发生消去反应制得 1,3-环己二烯 () 将 1,3-环己二烯与

$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ 发生已知条件的反应制得 , 反应的

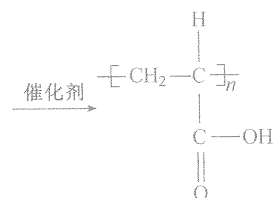
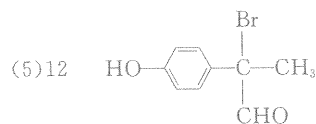
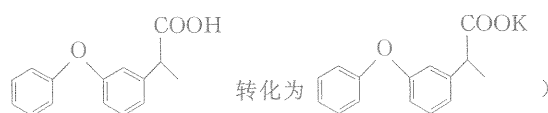


5. (1) 间溴乙苯 (或 3-溴乙苯) 溴原子、碳碳双键

(2) 消去反应



(4) 吸收生成的 HBr, 提高反应的转化率 (将生成的



解析: (1) 由 B→C 的反应条件, 结合 B 和 C 中不饱和度的差异可

知, B→C 的反应是加成反应, 则 B 为:

知, A 通过消去反应得到 B, A 的结构式为:

在氢氧化钠醇溶液加热的条件下发生消去反

应生成 D, 结合信息①可知 D 为 , 结合信息②可

知 F 为 , F 和氢气发生加成反应, 生成 G, G 和苯

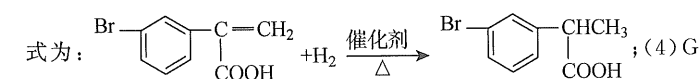
酚发生取代反应生成 M。(1) 由分析可知, A 的结构式为:

, 化学名称为: 间溴乙苯 (或 3-溴乙苯); B 为

, 所含官能团的名称为: 溴原子、碳碳双键; (2) 由反

应条件可知, C 生成 D 的反应类型为消去反应; D 的结构简式为

, (3) F 和氢气发生加成反应, 生成 G, 反应方程



和苯酚发生取代反应生成 M, 产物中有 HBr, 加入 K_2CO_3 的作用

为: 吸收生成的 HBr, 提高反应的转化率 (将生成的

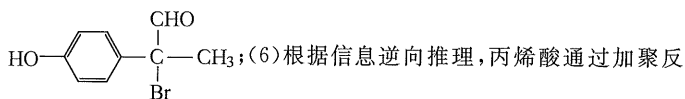
, 转化为) ; (5) 满足条件的 G

特点为: 苯环有两个取代基, 分别为羟基和醛基。以羟基和另外一个基

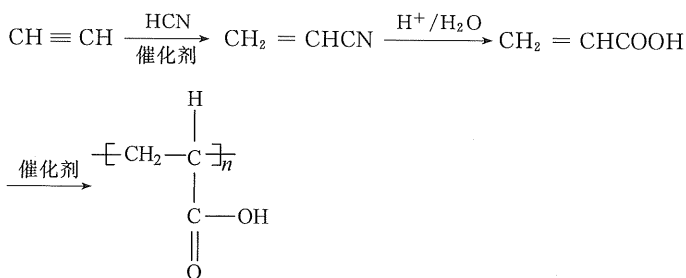
团位于对位时分析, 一种情况为

2 个位置, 另一种情况为

有 2 个位置,所以当两个取代基是对位时有 4 种情况;两个取代基有邻、间、对三种情况,共有 12 种同分异构体;其中核磁共振氢谱中有 5 组吸收峰说明有 5 种不同环境中的氢,其结构式为:

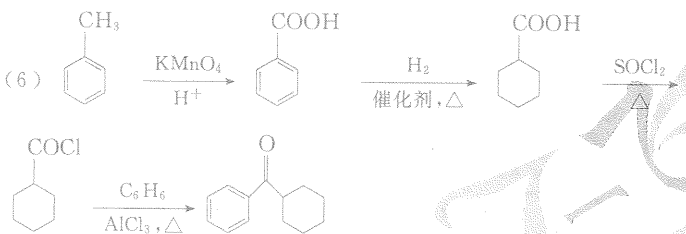
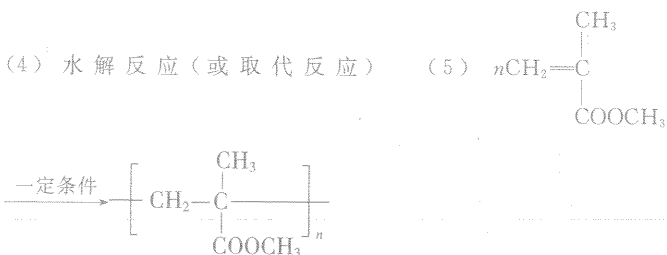


应得到聚丙烯酸,丙烯酸可以由 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 得到,乙炔通过信息①生成 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$,设计的合成路径为:



6. (1) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 羟基、酮羰基

(2) 2-甲基丙酸 4 $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (3) c

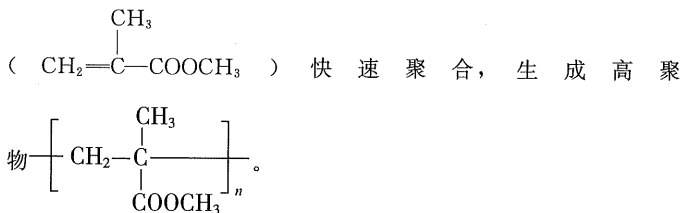


解析:(2)在异丁酸的同分异构体中,属于酯类的化合物有甲酸丙酯、甲酸异丙酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯共 4 种。其中含有 4 种处于不同化学环境氢原子的异构体为 $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

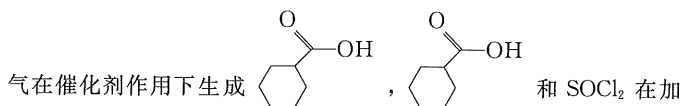
(3)为实现 $\text{C}\rightarrow\text{D}$ 的转化,取代的是苯环侧链烷基上的氢原子,则需要 C 在光照条件下和 Br_2 反应。

(4) $\text{D}\rightarrow\text{E}$ 是溴原子变为羟基,因此其反应类型为取代反应(或水解反应)。

(5)在紫外光照射下,少量化合物 E 能引发甲基丙烯酸甲酯



(6)甲苯在酸性高锰酸钾溶液条件下被氧化为苯甲酸,苯甲酸和氢气在催化剂作用下生成



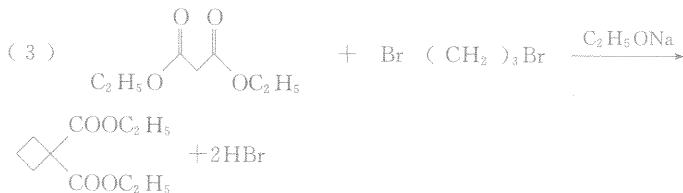
热条件下反应生成 , 和苯在催化剂加热条

件下反应生成 ,合成路线即可完成。

提升题

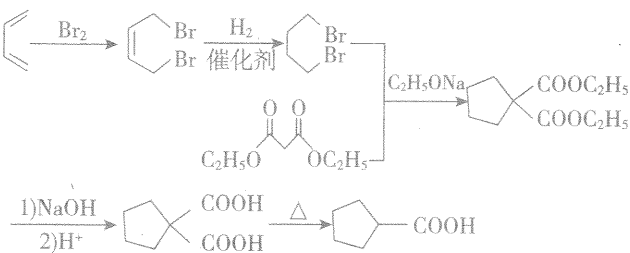
7. (1) 羟基、醛基 1,3-丙二醇 取代反应

(2) BC



(4) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{COOH})_2$ [或 $\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH})=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_3$]

(5)



解析:由丙烯醛 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ 和 A 的分子式可知发生了加成反应,再由 E 的分子式可知加成后的羟基可被氧化为羧基,故 A 是 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$; $\text{A}\rightarrow\text{B}$ 是醛基与氢气发生加成反应,则 B 是 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{B}\rightarrow\text{D}$ 羟基被卤素原子取代,则 D 是 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; $\text{A}\rightarrow\text{C}$ 是羟基被氧化为羧基,则 C 是 $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$; $\text{C}\rightarrow\text{E}$ 发生酯化反应, E 是

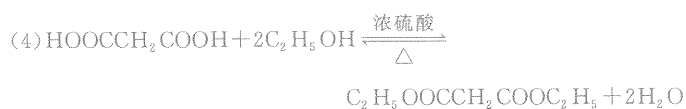
; $\text{D}+\text{E}\rightarrow\text{F}$ 发生类似于已知条件 i 的取代反应,则 F 是 ; $\text{F}\rightarrow\text{G}$ 发生水解反应再酸化,则 G 是

; $\text{G}\rightarrow$ 环丁基甲酸,发生类似于已知条件 ii 的脱羧反应,据此解答。

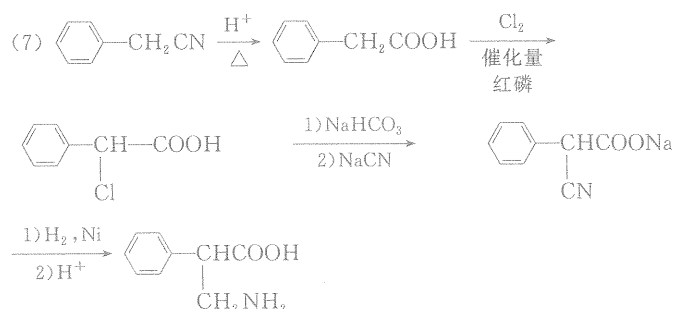
(4)由 1 mol 该物质与足量的 NaHCO_3 反应生成 2 mol CO_2 ,该物质含 2 个羧基;在核磁共振氢谱上显示两组峰,且面积比为 3:1,则分子结构具有对称性,再由 G 的结构可知还含 1 个不饱和度,而分子中没有环状结构,所以同分异构体中含碳碳双键,且能使酸性 KMnO_4 溶液褪色,则符合条件的一种同分异构体的结构简式: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{COOH})_2$ 或 $\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH})=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_3$ 。

(5)1,3-丁二烯和溴单质发生加成反应可产生 ,再与氢气发生加成反应生成 ,由环戊基甲酸()可知,要形成环需要发生类似 $\text{D}+\text{E}\rightarrow\text{F}$ 即条件 i 的取代反应,经水解酸化后再加热除去分子中的 1 个羧基,即可设计合成路线。

8. (1)羧基、氨基 (2)乙酸 (3)取代反应

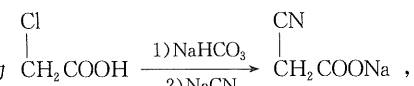


(5)G

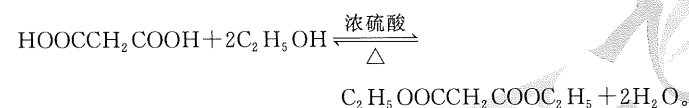


解析:(1)由题中普瑞巴林的结构简式可知含有官能团—COOH、—NH₂,其名称为羧基、氨基。

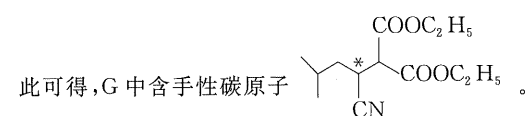
(2)化合物A分子式为C₂H₄O₂,可与Cl₂反应生成,所以其结构简式为CH₃COOH,名称为乙酸。

(3)B→C发生的反应为,分析B、C结构简式可知B中—Cl变为—CN,—COOH变为—COONa,发生的有机反应类型为取代反应。

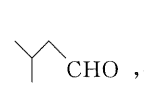
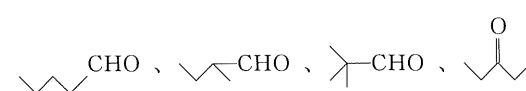
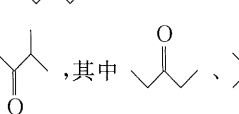
(4)D→E发生酯化反应,其反应的化学方程式为:



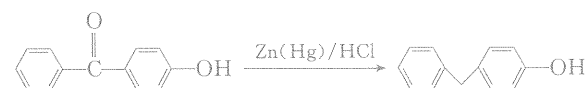
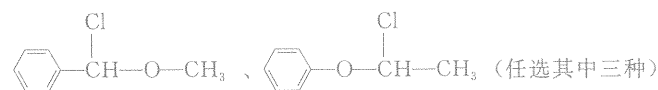
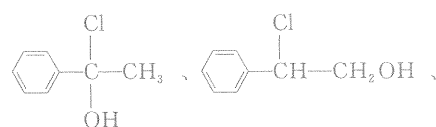
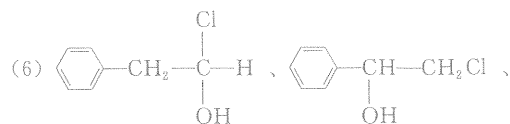
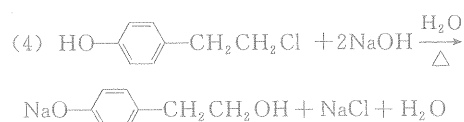
(5)手性碳原子是指与四个各不相同原子或基团相连的碳原子,由



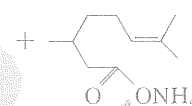
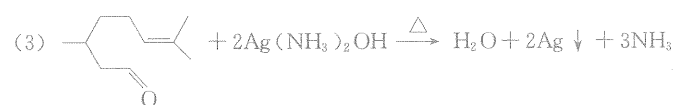
(6)结合E、F的结构简式及X的分子式C₅H₁₀O可推知,X的结构

简式:,化合物X的含有的同分异构体共6种,分别为,其中的核磁共振氢谱有两组峰。

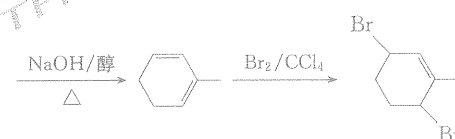
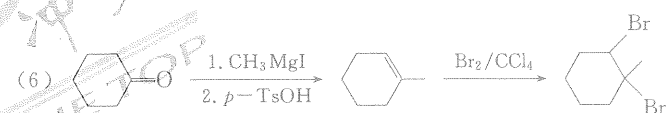
9. (1)C₁₂H₁₆O₃ (2)羰基 (酚)羟基 (3)取代反应 还原反应



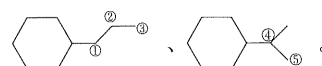
10. (1)C₁₀H₂₀O₂ 羟基 还原反应



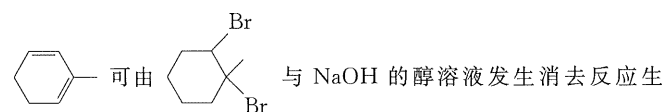
(4)保护酮羰基 (5)bd

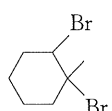
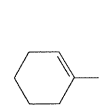


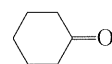
解析:(2)A的化学式为C₁₀H₁₈O,其同分异构体X中含有六元环,且只有一个支链,则醛基的位置有5种,如图所示:

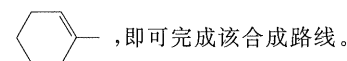


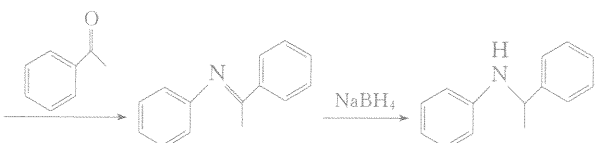
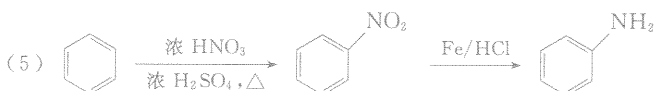
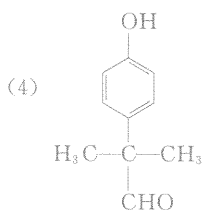
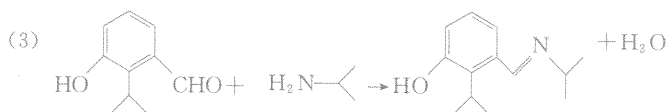
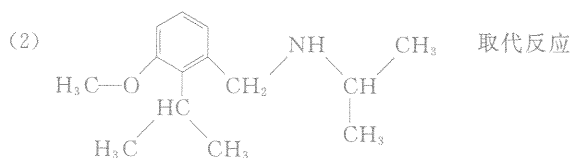
(7)采取倒推法,与Br₂的反应得到最终产物。



成。可通过与Br₂/CCl₄通过加成反应实

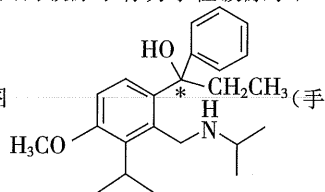
现。最后结合题目流程中F→G的反应过程,转化为





解析:(1)连有4种不同原子或基团的碳原子称为手性碳原子,M

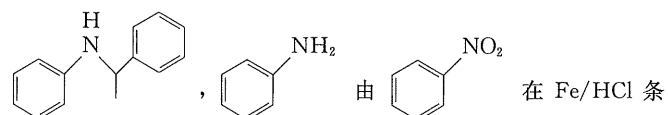
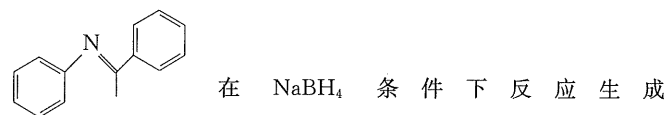
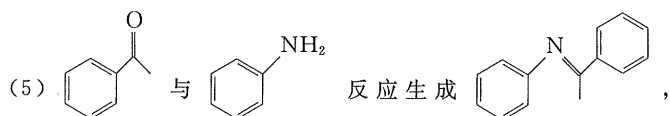
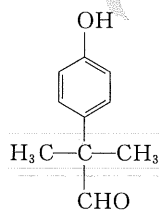
分子中含有1个手性碳原子,如图



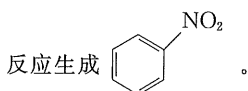
性碳原子用“*”表示);

(4)A的同分异构体能发生银镜反应,说明含有醛基,与FeCl₃溶液发生显色反应,说明含有酚羟基,苯环上只有2个取代基,且核磁共振氢谱有5组峰,峰面积之比为6:2:2:1:1,符合以上条

件的同分异构体的结构简式为



件下反应生成, 与浓硝酸在浓硫酸作催化剂和加热条件下



专题三十 物质结构与性质

基础题

1. B A. 聚丙烯的结构简式为 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$; C. 次氯酸的结构简

式为 $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$; D. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中提供空轨道的为 Cd^{2+} , NH_3 提供孤对电子。

2. D A. 中子数为18的氯原子应写作 $^{35}_{17}\text{Cl}$; B. 选项中所示的结构示意图表示的是氧原子; C. NH_3 中含有一个孤电子对, 因此 NH_3 的 VSEPR 模型为四面体形。

3. A

4. (1) $3d^{10}4s^1$ Cu^+

(2) CuCl

(3) $\text{Cu} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ H_2O_2 分解

$\text{H} : \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}} : \text{H}$

(4) b

(5) CuI 还原剂、沉淀剂

解析:(2)由题干铜的一种化合物的晶胞图所示可知,一个晶胞中含有 Cu 原子为4个,含有 Cl 原子个数为: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个,其化学式为 CuCl 。

(4) HNO_3 被还原生成 NO 有毒,会污染环境, Cl_2 本身有毒也会污染环境,所以上述制备反应中,所提供物质均可替代 H_2O_2 作氧化剂,最适合的是 O_2 。

5. (1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ 或 $[\text{Ar}]3d^5$

(2) sp^2 杂化, sp^3 杂化 9 N_A

(3) $\text{H} < \text{C} < \text{O}$

(4)乙醇与丙酮均为分子晶体,乙醇分子间能形成氢键,丙酮分子间不能形成氢键

(5) CuFe_3N 或 Fe_3CuN

解析:(5)根据晶胞结构图,a位置铁原子数是 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,b位置铁

原子数是 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,N原子数是1,能量越低越稳定,所以 Cu 替代该晶体中 a 位置铁产物更稳定,化学式为 CuFe_3N 。

6. (1) $4d^5 5s^2$ (2) A (3) ① AD ② $\text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$ 平面三角形

(4) C, N Cu^+ (5) $4 \frac{8.92 \times 10^{32}}{a^3 \rho}$

解析:(2)A图表示的是 Fe^{3+} ,此时该粒子处于 3d 半充满结构,很难失去电子。

(3)①氨水中的微粒有 H^+ 、 NH_4^+ 、 H_2O 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 OH^- ,结合这些粒子的电子式、结构式可知存在 σ 键、极性共价键;② CO_3^{2-} 中心原子的价层电子对数 $= 3 + \frac{4+2-2 \times 3}{2} = 3$,且无孤对电子,因此其空间构型为平面三角形。

(5)由 $NM = \rho V N_A$ 可求出阿伏加德罗常数 $N_A = \frac{4 \times 195 + 8 \times 14}{(a \times 10^{-10})^3 \times \rho} \text{mol}^{-1} = \frac{8.92 \times 10^{32}}{a^3 \rho} \text{mol}^{-1}$ 。

7. (1)弱

(2)4 正四面体

(3)① $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ 或 $[\text{Ar}]3d^9$ ②4 ③>(4)①N 20 ② $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ (5) $\text{H}_2\text{S} + \text{Cu}^{2+} = \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$

解析:(2)根据 AlCl_3 气态分子形成的双聚分子结构可知,其中 Al 的配位数为 4; AlCl_3 可与 Cl^- 形成 AlCl_4^- 离子,该离子中中心原子的价层电子对数是 4,且不含有孤电子对,空间构型为正四面体。

(3)② Cu_2O 晶胞中,白球的个数是 $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$,黑球个数是 4,所以以黑球表示铜原子,则晶胞中 Cu 原子的数目为 4。

③ Cu^{2+} 基态核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$, Cu^+ 基态核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$,因此后者稳定性强,所以高温下的稳定性: $\text{Cu}_2\text{O} > \text{CuO}$ 。

(4)①非金属性越强,第一电离能越大,但由于氮元素的 2p 轨道电子处于半充满稳定状态,第一电离能大于相邻元素,所以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 组成元素中,第一电离能最大的元素是 N;单键都是 δ 键,所以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 中含有 δ 键数目为 $4 + 4 \times 3 + 4 = 20$ 。

②沉淀溶解是因为氢氧化铜和氨气反应形成络离子,所以沉淀溶解的离子方程式为 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ 。

提升题

8. (1) $3d^6 4s^2$

(2)8 4

(3) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -(a-b) \text{ kJ/mol}$ 降低反应活化能

(4)①由 Fe^{3+} 水解产物的颜色所致 向该溶液中加入 HNO_3

② $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + 6\text{SCN}^- \quad \frac{K_2}{K_1}$

解析:(1)铁在元素周期表中位于第四周期、第Ⅷ族,原子序数为 26,基态 Fe 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$,价层电子排布式为 $3d^6 4s^2$ 。

(2)晶胞 A 中与位于顶点的铁原子等距离且最近的铁原子位于晶胞体心,顶点的铁原子被 8 个晶胞共有,每个 Fe 原子紧邻的原子数为 8;每个晶胞 B 中含 Fe 原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。

(3)由图可知,反应物总能量高于生成物总能量,反应放热, $\Delta H < 0$,其热化学方程式为 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -(a-b) \text{ kJ/mol}$,铁触媒作为催化剂,降低了反应的活化能,提高了反应速率。

(4)① $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为浅紫色,但溶液 I 显黄色,因 Fe^{3+} 在水溶液中发生水解, $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$,生成少量红褐色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 使溶液显黄色,若要观察到 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浅紫色,应使水解平衡逆向移动,抑制 Fe^{3+} 的水解,可增大 H^+ 的浓度,如加适量稀硝酸。

② $\text{Fe}^{3+} + 6\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$

$K_1 = \frac{c([\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-})}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^6(\text{SCN}^-)} \quad ①$

$\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} \quad K_2 = \frac{c([\text{FeF}_6]^{3-})}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^6(\text{F}^-)} \quad ②$

向溶液 II 中加入 NaF 后,溶液由红色变为无色,发生反应:

$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + 6\text{SCN}^-$

$K = \frac{c([\text{FeF}_6]^{3-}) \cdot c^6(\text{SCN}^-)}{c([\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}) \cdot c^6(\text{F}^-)} \quad ③$

综合①②③可得 $K = \frac{K_2}{K_1}$ 。

9. (1)第四周期第Ⅷ族 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$

(2) $\frac{3}{a^3 N_A} \times 10^{23} \quad \text{NiO} > \text{CoO} > \text{FeO}$

(3) $\text{CoCl}_2 > \text{Cl}_2 > \text{FeCl}_3 \quad 2\text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{Co}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$

(4)随 H_2SO_4 质量分数增加,Ni 表面逐渐形成致密氧化膜 少量多次

$3\text{Ni} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{NiSO}_4 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{NiSO}_4 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

解析:(1)Fe、Co、Ni 分别为 26、27、28 号元素,它们在周期表中的位置为第四周期第Ⅷ族,基态 Fe 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$;

(2)CoO 的面心立方晶胞如图 1 所示。根据晶胞结构计算出 O^{2-} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, Co^{2+} 个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,设阿伏加

德罗常数的值为 N_A ,则 CoO 晶体的密度为 $\rho = \frac{m}{V} =$

$\frac{75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1}} \times 4 \div \frac{(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3}{a^3 N_A} = \frac{3}{a^3} \times 10^{23} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;三种元素二氧化物的

晶胞类型相同,离子半径 $\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$,晶格能按 NiO 、 CoO 、 FeO 依次减小,因此其熔点由高到低的顺序为 $\text{NiO} > \text{CoO} > \text{FeO}$ 。

(4)类比 Fe 在常温下与浓硫酸发生钝化,根据图中信息,当 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 大于 63% 时,Ni 被腐蚀的速率逐渐降低的可能原因为随 H_2SO_4 质量分数增加,Ni 表面逐渐形成致密氧化膜。工业上选用 H_2SO_4 和 HNO_3 的混酸与 Ni 反应制备 NiSO_4 。为了提高产物的纯度,根据 Ni 与 H_2SO_4 反应很慢,而与稀硝酸反应很快,因此在硫酸中少量多次添加 HNO_3 的方式来提高反应速率,反应生成 NiSO_4 、 H_2O ,根据硝酸浓度不同得到 NO 或 NO_2 ,此法制备 NiSO_4 的化学方程式为 $3\text{Ni} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{NiSO}_4 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{NiSO}_4 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

10. (1)  3d

(2)大

(3)配位键 氢键

(4)6 $\frac{4.8 \times 10^{32}}{a^3 N_A}$

(5)①由图可知, FeS_2 与 O_2 生成 Fe_xO_y 的反应为放热反应, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解生成 Fe_xO_y 的反应为吸热反应,放热反应放出的热量有利于吸热反应的进行,有利于反应生成的 SO_3 与 H_2O 反应生成 H_2SO_4 ② FeS_2 、 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

解析:(2) SO_4^{2-} 中硫原子的价层电子对数为 4、孤电子对数为 0,离子的空间构型为正四面体形, H_2O 中氧原子的价层电子对数为 4、孤电子对数为 2,分子的空间构型为 V 形,孤电子对之间的斥力 > 孤电子对与成键电子对之间的斥力 > 成键电子对之间的斥力,所以 SO_4^{2-} 的键角大于 H_2O 的。

(3)由图可知,具有空轨道的 Fe^{2+} 与 H_2O 中具有孤电子对的氧原子形成配位键, SO_4^{2-} 与 H_2O 间形成氢键。

(4)由晶胞结构可知,晶胞中位于顶点的 Fe^{2+} 与位于棱上的 S_2^{2-} 离子间的距离最近,则 Fe^{2+} 紧邻的阴离子个数为 6。由晶胞结构可知,晶胞中位于顶点和面心的 Fe^{2+} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,

位于棱上和体心的 S_2^{2-} 离子个数为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,则晶胞的密度

$$= \frac{4 \times 120}{N_A \times (a \times 10^{-10})^3} \text{ g/cm}^3 = \frac{4.8 \times 10^{32}}{a^3 N_A} \text{ g/cm}^3。$$

11. (1) $1s^2 2s^2 2p^3$ 3 (2) $\text{S} > \text{P} > \text{Si}$ $\text{P} > \text{S} > \text{Si}$ (3) sp^2 杂化 化合

物 A 与水分子间存在氢键 bcd (4) ① 6 ② $\frac{238}{a^3 N_A} \times 10^{30}$

解析:(1)N 原子核外有 7 个电子,电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$;(按电子排布 N 元素在元素周期表分区中属于 p 区元素,)基态 N 原子的未成对电子数目为 3 个。(2)根据同周期电负性从左到右增大的规律可知, Si、P、S 的电负性由大到小的顺序是 $\text{S} > \text{P} > \text{Si}$;第一电离能从左到右呈增大的趋势,但第 V A 族大于第 VI A 族,因此第一电离能由大到小的顺序是 $\text{P} > \text{S} > \text{Si}$ 。(3)吡啶类化合物 A 中 N 原子含有 2 个 σ 键,有 1 对孤电子对,因此 N 原子的杂化类型是 sp^2 杂化;化合物 A 易溶于水,根据 A 的结构, A 中含有氢键,化合物 A 与水分子间存在氢键;根据结构可知含 Zn 有机物 B 的分子结构中无离子键,含有配位键、C—C 键、C—H 键, C—N 键是 σ 键, C=C 键中含有 π 键,故答案为 bcd。(4)① AlN 晶体结构单元中,含 N 原子个数为 $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$,含 Al 原子个数为 $6 \times \frac{1}{3} + 4 = 6$,因此含有的 Al、N 原子个数均是 6;②若该氮化铁的晶胞边长为 $a \text{ pm}$, Fe 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,即氮化铁为 Fe_4N ,阿伏加德罗常数的值为 N_A ,则该氮化铁的晶体密度可表示

$$\text{为 } \rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{238}{N_A} \times 1}{(a \times 10^{-10})^3} = \frac{238}{a^3 N_A} \times 10^{30} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

12. (1) 氧(或 O)

(2) $5 s^2 5 p^3$

(3) 2.0×10^{-5}

(4) ① 负 ② 还原剂 ③ $c(\text{HPO}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) > c(\text{PO}_4^{3-})$

(5) ① 1:3 ② $\frac{9.56 \times 10^{32}}{a^3 N_A}$

解析:(3) $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2] = 4.0 \times 10^{-15} = c(\text{Co}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$,由于 $c(\text{Co}^{2+}) \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 则 $c(\text{OH}^-) \geq 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4) ③ Na_2HPO_4 溶液中存在 HPO_4^{2-} 的电离和水解,由电离平衡常数可得, $K_h = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-8}}, K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13}, K_h > K_{a_3}$,所以常温下 HPO_4^{2-} 的水解大于电离,溶液中含 P 元素的离子浓度由大到小的顺序为 $c(\text{HPO}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) > c(\text{PO}_4^{3-})$ 。

(5) ① 该晶胞中 Sb 原子个数: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, K 原子个数: $12 \times \frac{1}{4} + 1 + 8 = 12$,则 Sb、K 原子个数比为 $4:12=1:3$ 。

② 该晶胞中有 12 个 K 原子, 4 个 Sb 原子,该晶胞的边长为 $a \text{ pm} = a \times 10^{-10} \text{ cm}$, 体积 $V = (a \times 10^{-10} \text{ cm})^3 = a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, 则密度 ρ

$$= \frac{\frac{4 \times 122 + 12 \times 39}{N_A}}{a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times 122 + 12 \times 39}{N_A \times a^3 \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{9.56 \times 10^{32}}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

13. (1) 

(2) 作助熔剂,降低 NaCl 的熔点,节省能耗

(3) $\text{Na}^+ [: \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}} :]^{2-} \text{Na}^+ 2\text{Na}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$

$\Delta H = -510.9 \text{ kJ/mol}$

(4) c a (5) Na_2O (6) 159

解析:(4)采用空气和 Na 为原料可直接制备 Na_2O_2 ,由于空气中含有二氧化碳和水蒸气,因此要先用 NaOH 除掉 CO_2 ,后用浓硫酸除去水蒸气。

(5)根据均摊法可知, Na^+ 全部位于晶胞内,则晶胞中有 8 个 Na^+ 。 O^{2-} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个, Na^+ 与 O^{2-} 的个数比为 2:1,则该氧化物的化学式为 Na_2O 。

(6)根据 NaHCO_3 受热分解的方程式可知,当 2 mol NaHCO_3 受热分解时生成 1 mol Na_2CO_3 。因此当 1 mol $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 经充分加热得到 1.5 mol Na_2CO_3 ,其质量为 $1.5 \text{ mol} \times 106 \text{ g/mol} = 159 \text{ g}$ 。

14. (1) f 第四周期第 VIII 族

(2) 平面三角形 sp^2 杂化

(3) $\text{H} > \text{B} > \text{K}$

(4) ① $\text{F} > \text{Co} > \text{K}$

② $\frac{\sqrt{3}}{2} \times \sqrt{\frac{155}{\rho N_A}} \times 10^{10}$

(5) $\frac{1}{2} \text{Co}_2 + 2\text{Co}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + 10\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 12\text{H}_2\text{O} + 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $a > b > c$

解析:(1)镧系、锕系元素均位于元素周期表的 f 区,铁的原子序数为 26,位于元素周期表第四周期第 VIII 族。

(2) BF_3 中有 3 个 σ 键,无孤电子对存在,因此其中心原子的杂化类型为 sp^2 杂化,空间构型为平面三角形。

(3)元素的非金属性越强,则元素的电负性越强,因此三种元素的电负性由大到小的顺序为 $\text{H} > \text{B} > \text{K}$ 。

(4) ① 元素的金属性越强,其第一电离能越小,即 $\text{K} < \text{Co} < \text{F}$ 。

② 设晶胞的边长为 a ,由于晶胞中 K 位于顶点处,因此 Co 和 K 之间的最短距离为体对角线的一半,即 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$,根据均摊法可知晶胞中 Co、K 的个数为 1, F 位于面心处,个数为 3,晶胞的密度 $\rho = \frac{59 + 39 + 3 \times 19}{a^3 N_A}$,则晶胞的边长 $a = \sqrt[3]{\frac{155}{\rho N_A}} \text{ cm}$,最后, Co 和 K 之间的最短距离为 $\frac{\sqrt{3}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{155}{\rho N_A}} \text{ cm} = \frac{\sqrt{3}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{155}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$ 。

(5)配合物中只有外界的氯能与 Ag^+ 产生沉淀,因此物质的量相同的三种物质分别与足量 AgNO_3 反应时, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 产生的沉淀最多。

目录

CONTENTS

内 容	页 码
专题一 物质的量	97
专题二 物质的组成、性质、分类	99
专题三 离子反应	100
专题四 氧化还原反应	102
专题五 化学能与热能	105
专题六 原子结构、分子结构、化学键	107
专题七 元素周期律和元素周期表	109
专题八 化学反应速率与化学平衡	112
专题九 速率、平衡图像	117
专题十 弱电解质的电离平衡	120
专题十一 水的电离和溶液酸碱性	122
专题十二 盐类水解	126
专题十三 沉淀溶解平衡	129
专题十四 电化学	131
专题十五 钠、镁、铝及其化合物	134
专题十六 铁及其化合物	137
专题十七 碳、硅及其化合物	139
专题十八 氯、溴、碘及其化合物	141
专题十九 氧、硫及其化合物和环境保护	144
专题二十 氮及其化合物	147
专题二十一 无机推断	149
专题二十二 生命健康与自然资源	153
专题二十三 化学实验基本方法	154
专题二十四 物质检验、分离、提纯	155
专题二十五 实验方案的设计与评价	157
专题二十六 有机化合物的结构与性质	161
专题二十七 生活中常见的有机物	164
专题二十八 官能团与有机化学反应——烃的衍生物	165
专题二十九 有机合成推断	169
专题三十 物质结构与性质	174