

化学 解题 思路

——Rq Cen

目 录

第一章 物质、反应、计量	1
第二章 金属元素	15
第三章 非金属元素	26
第四章 元素周期律	43
第五章 化学反应的能量变化	60
第六章 化学反应速率	79
第七章 化学平衡	94
第八章 水溶液中的平衡	115
第九章 氧化还原反应和电化学基础	137
第十章 化学反应原理综合	154
第十一章 物质的结构与性质	168
第十二章 有机化学基础	187
第十三章 有机化学综合	198
第十四章 生物大分子和合成高分子	220
第十五章 化学实验基础	232
第十六章 化学实验综合	244
第十七章 化学工程与工艺	263

第一章 物质、反应、计量

物质的基本分类、反应的基本类型、物质的量是化学的基础知识。初次学习接触这些知识时，会由于本身化学的部分概念的界限不够清晰、新接触的计量单位和计算较陌生等原因，而感到一定的困难。

对于初次学习的初学者来说，本章的内容是学好高中化学的基础，随时随地体现在学习和做题当中，因此需要认真理解和辨析本章学习的概念，通过大量练习熟悉物质的量及其他相关的单位。

对于已经基本完成高中化学课程的同学，对这些基础内容已经非常熟悉，本章的题目大都是非常简单的“送分题”，只需要对一些概念进行区分，注意明确适用条件和限定因素、牢固记忆重要和特殊的例子，对生活中的化学多加了解即可。

1. (2022 全国甲) N_A 为阿伏伽德罗常数的值，下列说法正确的是 ()

- A. 25 °C，101 kPa 下，28 L 氢气中质子的数目为 $2.5N_A$
- B. 2.0 L 1.0 mol·L⁻¹ AlCl₃ 溶液中，Al³⁺ 的数目为 $2.0N_A$
- C. 0.20 mol 苯甲酸完全燃烧，生成 CO₂ 的数目为 $1.4N_A$
- D. 电解熔融 CuCl₂，阴极增重 6.4 g，外电路中通过电子的数目为 $0.10N_A$

解析：本题考察阿伏伽德罗常数及分子和原子的基本知识。逐个分析判断各选项。

选项 A，在标准状况 0 °C 101 kPa 气体摩尔体积为 22.4 L/mol，而该选项的温度为 25 °C，属于一般状况，因此气体摩尔体积不为 22.4 L/mol。

若为标准状况，则 28 L 氢气的物质的量为 $28 \text{ L} \div 22.4 \text{ L/mol} = 1.25 \text{ mol}$ ，质子数目为 $2.5N_A$ 。然而本选项并非标准状况，故错误，排除。

选项 B，Al³⁺ 的金属性较弱，会发生部分水解，Al³⁺ 的数量少于

AlCl_3 的总量，错误，排除。

选项 C，苯甲酸的结构简式为 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ ，分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ 。
0.20 mol 苯甲酸中共有 1.40 mol 碳原子，完全燃烧后产生 1.40 mol CO_2 ，即 $1.4N_A$ 个 CO_2 。正确，备选。

选项 D，电解熔融 CuCl_2 ，阴极发生还原反应， Cu^{2+} 被还原为 Cu 。
当阴极增重 6.4 g 时，还原生成了 $6.4 \text{ g} \div 64 \text{ g/mol} = 0.1 \text{ mol Cu}$ ，转移的电子为 0.2 mol，即 $0.20N_A$ 个。错误，排除。

本题选 C。

2. (2022 浙江) 下列物质属于强电解质的是 ()

A. HCOOH

B. Fe

C. Na_2CO_3

D. C_2H_2

解析：本题要求判断物质是否属于强电解质，通常先判断是否是电解质，再判断是强电解质还是弱电解质。逐个分析判断各选项：

选项 A， HCOOH 是甲酸，是一种电解质，不能完全电离，是弱电解质。排除。

选项 B， Fe 是铁，是金属单质，不是化合物，因此也不是电解质。排除。

选项 C， Na_2CO_3 是碳酸钠，是电解质，且是可以完全电离的强电解质。备选。

选项 D， C_2H_2 是乙炔，是非电解质。排除。

本题选 C。

3. (2022 浙江) N_A 为阿伏伽德罗常数的值，下列说法正确的是 ()

A. 12 g NaHSO_4 中含有 $0.2N_A$ 个阳离子

- B. 11.2 L 乙烷和丙烯的混合气体中所含碳氢键数为 $3N_A$
- C. 8 g CH_4 含有中子数为 $3N_A$
- D. 0.1 mol H_2 和 0.1 mol I_2 于密闭容器中充分反应后，HI 分子总数为 $0.2N_A$

解析：本题要求判断关于阿伏伽德罗常数的叙述，直接逐个分析判断各选项：

选项 A，虽然 $NaHSO_4$ 是强电解质，在水溶液中可以完全电离，每个 $NaHSO_4$ 分子可以电离出 1 个 Na^+ 和 1 个 H^+ ，共 2 个阳离子。但是选项给出的不是水溶液，而是只有 $NaHSO_4$ ，因此应当是以固体形式出现， HSO_4^- 没有电离，以整体的形式出现，因此纯 $NaHSO_4$ 固体中，每个 $NaHSO_4$ 分子只含有 1 个 Na^+ 阳离子。

$NaHSO_4$ 的相对分子质量为 120 g/mol，12 g $NaHSO_4$ 的物质的量为 0.1 mol，含有阳离子的物质的量为 0.1 mol，数目为 $0.1N_A$ 。错误，排除。

选项 B，乙烷的分子式为 C_2H_6 ，每个分子内含 6 个碳氢键。丙烯的分子式为 C_3H_6 ，每个分子也内含 6 个碳氢键。因此乙烷和丙烯都是每个分子内含 6 个碳氢键。

但是题目没有明确温度和压强条件，因此不能使用气体摩尔体积 22.4 L/mol，无法根据气体体积求得气体的物质的量。错误，排除。

选项 C，每个 CH_4 分子由 1 个 C 原子和 4 个 H 原子构成。每个 C 原子含有 6 个中子，H 原子不含中子，因此每个 CH_4 分子含有 6 个中子。

CH_4 的相对分子质量为 16 g/mol，8 g CH_4 的物质的量为 0.5 mol，含有 3 mol 中子，即 $3N_A$ 个中子。正确，备选。

选项 D， H_2 和 I_2 生成 HI 的反应 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ 是可逆反应，反应不进行完全，因此 0.1 mol H_2 和 0.1 mol I_2 于密闭容器中充分反应后，生成的 HI 少于 0.2 mol，即少于 $0.2N_A$ 。错误，排除。

本题选 C。

4. (2022 河北) 定窑是宋代五大名窑之一, 其生产的白瓷闻名于世, 下列说法正确的是 ()

- A. 传统陶瓷是典型的绝缘材料
- B. 陶瓷主要成分为 SiO_2 和 MgO
- C. 陶瓷烧制的过程为物理变化
- D. 白瓷的白色是因铁含量较高

解析: 本题需判断与陶瓷有关的叙述。陶瓷的主要化学成分是硅、铝、氧等构成的共价化合物。逐个分析判断各选项:

选项 A, 根据日常生活经验可知, 陶瓷是绝缘材料。陶瓷主要由泥土烧制而成, 主要材料是共价化合物。正确, 备选。

选项 B, 陶瓷主要由硅、铝、氧等元素构成的成分复杂的化合物, 镁不是其主要成分, 且其分子式往往较复杂, 也不是以简单的 SiO_2 等分子形式存在。错误, 排除。

选项 C, 陶瓷烧制过程中, 化合物中各元素的类型和一些元素的数目比发生了变化, 属于化学变化。错误, 排除。

选项 D, 铁经烧制后通常以氧化物的形式存在, 亚铁离子显绿色, 铁离子显红褐色, 都与白色无关。错误, 排除。

本题选 A。

5. (2020 全国II) 北宋沈括《梦溪笔谈》中记载: “信州铅山有苦泉, 流以为涧。挹其水熬之则成胆矾, 烹胆矾则成铜。熬胆矾铁釜, 久之亦化为铜”。下列有关叙述错误的是 ()

- A. 胆矾的化学式为 CuSO_4
- B. 胆矾可作为湿法冶铜的原料
- C. “熬之则成胆矾”是浓缩结晶过程
- D. “熬胆矾铁釜, 久之亦化为铜”是发生了置换反应

解析: 先简要分析古文:

“信州铅山有苦泉，流以为涧”为简单的背景介绍，与化学无关。

“挹其水熬之则成胆矾”，可理解为将水熬掉（即蒸发掉）得到胆矾，即五水硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

“烹胆矾则成铜”，“烹”可理解为加热处理，具体如何加热处理不清楚，总之最终得到 Cu 。

“熬胆矾铁釜，久之亦化为铜”，可理解为在铁制容器中加热胆矾，最终得到 Cu ，很可能为置换反应 $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ 。

逐个分析各选项：

选项 A，胆矾的化学成分应为五水硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。错误。

选项 B，本题用含 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的溶液制取 Cu ，说明胆矾可作为湿法冶铜的原料，正确。

选项 C，“熬之则成胆矾”是浓缩结晶过程，将溶液中的水熬去，得到 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体，可认为是浓缩结晶的过程。正确。

选项 D，“熬胆矾铁釜，久之亦化为铜”是发生了置换反应，在铁制容器中加热胆矾，很可能发生的是置换反应。正确。

本题选 A。

6. (2019 海南) 下列说法正确的是 ()

A. MgO 和 Al_2O_3 都属于两性氧化物

B. 悬浊液和乳浊液的分散质均为液态

C. Fe_3O_4 和 Pb_3O_4 中的金属都呈现两种价态

D. 葡萄糖溶液和淀粉溶液都具有丁达尔效应

解析：本题需判断相关叙述是否正确，没有限定的范围，直接逐个分析判断各选项：

选项 A， MgO 是碱性氧化物， Al_2O_3 是两性氧化物。错误，排除。

选项 B，悬浊液的分散质为固体，乳浊液的分散质为液态。错误，排除。

选项 C，由于原子得失电子的数量只能是整数，因此实际上的氧化态只能是整数， Fe_3O_4 和 Pb_3O_4 中的金属的化合价计算出来都是 $+2\frac{2}{3}$ 价，因此应当是两种价态的混合。正确，备选。

选项 D，葡萄糖溶液的确是溶液，不具有丁达尔效应。淀粉溶液实际上是胶体，具有丁达尔效应。错误，排除。

本题选 C。

7. (2018 北京) 下列我国科技成果所涉及物质的应用中，发生的不是化学变化的是 ()

- A. 甲醇低温所制氢气用于新能源汽车
- B. 氘、氚用作“人造太阳”核聚变燃料
- C. 偏二甲肼用作发射“天宫二号”的火箭燃料
- D. 开采可燃冰，将其作为能源使用

解析：本题需判断相应的变化是否是化学变化，主要判断依据是是否产生了新的分子、构成分子的元素种类和原子数量是否发生变化。逐个分析判断各选项：

选项 A，由甲醇 CH_3OH 制备氢气 H_2 ，产生了新的分子，是化学变化。排除。

选项 B，核聚变是核反应，产生了新的元素，化学反应不涉及元素的变化，因此不是化学变化。备选。

选项 C，即使不知道偏二甲肼的化学式，但是燃料的燃烧通常一定是化学变化。排除。

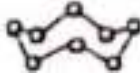
选项 D，可燃冰作为能源使用，通常也是作为燃料燃烧，是化学变化。排除。

本题选 B。

8. (2021 全国甲) N_A 为阿伏伽德罗常数的值。下列叙述正确的是 ()

A. 18 g 重水 D_2O 中含有的质子数为 $10N_A$

B. 3 mol 的 NO_2 与 H_2O 完全反应时转移的电子数为 $4N_A$

C. 32 g 环状 S_8 () 分子中含有的 S-S 键数为 $1N_A$

D. 1 L pH = 4 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$ 溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子数为 $0.1N_A$

解析: 本题需判断关于阿伏伽德罗常数的叙述, 直接逐个分析判断各选项:

选项 A, 重水 D_2O 分子含有 2 个 D 原子和 1 个 O 原子, 每个 D 原子含有 1 个质子, 每个 O 原子含有 8 个质子, 因此每个重水 D_2O 分子含有 10 个质子。

重水 D_2O 的相对分子质量为 20 g/mol, 18 g D_2O 的物质的量为 0.9 mol, 含有的质子数为 9 mol, 即 $9N_A$ 。错误, 排除。

选项 B, NO_2 与 H_2O 反应的方程式为 $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$, 其中 2 个 N 原子由 +4 价变为 +5 价, 1 个 N 原子由 +4 价变为 +2 价, 每 3 个 NO_2 反应, 转移的电子数为 2 个, 因此 3 mol NO_2 反应, 转移的电子为 2 mol, 即 $2N_A$ 。错误, 排除。

选项 C, 根据分子结构示意图可知, 每个环状 S_8 分子中含有 8 个 S-S 键, 32 g 环状 S_8 分子的物质的量为 $\frac{32}{32 \times 8} = \frac{1}{8}$ (mol), 含有的 S-S 键为 1 mol, 即 $1N_A$ 。正确, 备选。

选项 D, pH = 4 是酸性溶液, $Cr_2O_7^{2-}$ 会发生部分水解, 生成少量 $HCr_2O_7^-$, 导致溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子数减少。错误, 排除。

本题选 C。

9. (2020 全国III) N_A 是阿伏加德罗常数的值。下列说法正确的是 ()

- A. 22.4 L (标准状况) 氮气中含有 $7N_A$ 个中子
- B. 1 mol 重水比 1 mol 水多 N_A 个质子
- C. 12 g 石墨烯和 12 g 金刚石均含有 N_A 个碳原子
- D. 1 L $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液含有 $28N_A$ 个电子

解析: 本题考察阿伏伽德罗常数以及物质的量的含义。逐个分析判断各选项:

选项 A, 标准状况下, 22.4 L 氮气中含有 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ N}_2$ 分子, 每个 N 原子含有 7 个中子, 所以每个 N_2 分子含有 $2 \times 7 = 14 \text{ mol}$ 中子, 即 $14N_A$ 个中子。错误, 排除。

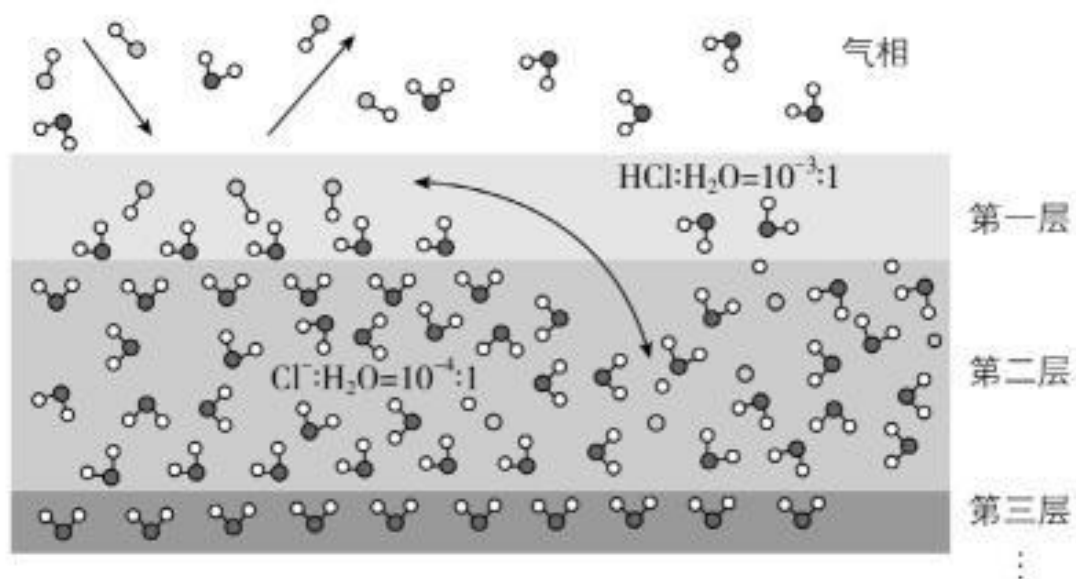
选项 B, 重水的分子式为 D_2O , 水的分子式为 H_2O , 每个 D 比 H 多 1 个中子, 质子数相同。错误, 排除。

选项 C, 石墨烯与金刚石都是碳的单质, 属于同素异形体。12 g 石墨烯和 12 g 金刚石均含有 1 mol 碳原子, 即 N_A 个碳原子。正确, 备选。

选项 D, 1 L $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中含 1 mol NaCl, 共含 $11 + 17 = 28 (\text{mol})$ 电子, 即 $28N_A$ 个电子。此外, 溶液中还含有大量 H_2O 分子, 含有的电子数远超出 $28N_A$ 个。错误, 排除。

本题选 C。

10. (2019 全国I) 固体界面上强酸的吸附和解离是多相化学在环境、催化、材料科学等领域研究的重要课题。如图为少量 HCl 气体分子在 253 K 冰表面吸附和溶解过程的示意图, 下列叙述错误的是 ()



- A. 冰表面第一层中，HCl 以分子形式存在
- B. 冰表面的第二层中， H^+ 浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (设冰的密度为 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

- C. 冰表面第三层中，冰的氢键网络结构保持不变
- D. 冰表面各层之间，均存在可逆反应 $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

解析：题干的第一句话较复杂，先分解一下：

“固体界面上”意思是在固体表面。

“强酸的吸附和解离”意思是强酸被吸附到固体表面，然后发生解离。

“是多相化学在化境、催化、材料科学等领域研究的课题”表明很重要，对解题没什么帮助。

题图中的强酸为 HCl，固体是 273 K 下的冰。

观察示意图：最上方白色的部分应当表示空气，有很多 ∞ 形状的符号，应该是表示 HCl 分子。

第一层有一些 ∞ 形状的符号，还有一些 3 个小球的符号，应当分别表示 HCl 分子和 H_2O 分子。还给出了数量关系 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=10^{-3}:1$ ，可能是分子个数比，即物质的量之比。

第二层有大量 H_2O 分子，极少的 H_3O^+ 离子和 Cl^- 离子，还给出了数

量关系 $\text{Cl}^-:\text{H}_2\text{O}=10^{-4}:1$ 。

第三层只有 H_2O 分子，且排列得很整齐，说明没受到 HCl 影响。

从图中可以读出： HCl 在第一层没有解离，在第二层发生解离且浓度小于第一层，第三层没有 HCl 或相应的离子。

下面逐个分析判断各选项：

选项 A，第一层中表示 HCl 的两个球仍然连在一起，没有解离。正确，排除。

选项 B，根据冰的密度为 $0.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，可求得 1 L 冰的质量为 900 g。结合 H_2O 的相对分子质量为 $18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，可求得 1 L 冰中 H_2O 分子的物质的量为 $900\div 18=50\text{ (mol)}$ 。

根据图中的 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=10^{-3}:1$ ，可求得 HCl 的物质的量为 $5\times 10^{-3}\text{ mol}$ 。即： $c(\text{H}^+)=c(\text{Cl}^-)=5\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。正确，排除。

选项 C，第三层中只有 H_2O 分子，且排列得非常有序，说明冰的晶体结构没变。虽然不清楚“氢键网格结构”究竟是什么，但应该也没变。正确，排除。

选项 D，第一层中 HCl 未发生解离，第三层中根本没有与酸有关的分子或离子。错误，备选。

本题选 D。

11. (2020 浙江) 为测定 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=180\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 样品的纯度，用硫酸溶解 6.300 g 样品，定容至 250 mL。取 25.00 mL 溶液，用 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KMnO}_4$ 标准溶液滴定至终点。重复实验，数据如下：

序号	滴定前读数/mL	滴定终点读数/mL
1	0.00	19.98
2	1.26	22.40
3	1.54	21.56

已知 $3\text{MnO}_4^-+5\text{FeC}_2\text{O}_4+2\text{H}_2\text{O}+24\text{H}^+=3\text{Mn}^{2+}+5\text{Fe}^{3+}+10\text{CO}_2+22\text{H}_2\text{O}$

假设杂质不参加反应。

该样品中 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数是____% (保留小数点后一位);
写出简要计算过程: _____。

解析: 本题用 KMnO_4 滴定 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。题目已经给出了滴定的化学反应方程式, 根据方程式可知, 消耗的 KMnO_4 与 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量之比为 3:5。

共进行了三次实验, 用重点读数减去滴定前读数, 可得到实际消耗的 KMnO_4 溶液的体积, 分别为:

$$19.98 - 0 = 19.98 \text{ (mL)}$$

$$22.40 - 1.26 = 21.14 \text{ (mL)}$$

$$21.56 - 1.54 = 20.02 \text{ (mL)}$$

由于第 2 组数据与另外两组差异巨大, 可能操作有误, 忽略该数据, 只采用第 1、3 组, 求得消耗的平均体积为 $\frac{19.98 + 20.02}{2} = 20.00 \text{ (mL)}$ 。

消耗的 KMnO_4 的物质的量为: $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L}$ 。

对应的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为: $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{5}{3}$ 。

由于将 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解后, 定容至 250 mL, 取 25.00 mL 溶液进行滴定, 因此原样品中 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量应当为滴定消耗的 10 倍, 即 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{5}{3} \times \frac{250 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}}$ 。

这些 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量为:

$$0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{5}{3} \times \frac{250 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} \times 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

质量分数为:

$$0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{5}{3} \times \frac{250 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} \times 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \div 6.300 \text{ g}$$

求得值并保留一位小数得: 95.2%。

作为检验, 可以验证一下上述表达式最后的单位是否都恰好抵消。

12. (2018 江苏) 碱式硫酸铝溶液可用于烟气脱硫。室温下向一定浓度的硫酸铝溶液中加入一定量的碳酸钙粉末, 反应后经过滤得到碱式硫酸铝溶液, 反应方程式为 $(2-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3x\text{CaCO}_3 + 3x\text{H}_2\text{O} = 2[(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Al}(\text{OH})_3] + 3x\text{CaSO}_4 \downarrow + 3x\text{CO}_2 \uparrow$

生成物 $(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Al}(\text{OH})_3$ 中 x 值的大小影响碱式硫酸铝溶液的脱硫效率。

(1) 制备碱式硫酸铝溶液时, 维持反应温度和反应时间不变, 提高 x 值的方法有_____。

(2) 碱式硫酸铝溶液吸收 SO_2 过程中, 溶液的 pH_____ (填“增大”“减小”或“不变”)。

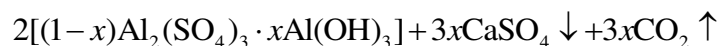
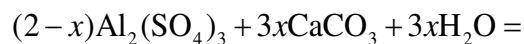
(3) 通过测定碱式硫酸铝溶液中相关离子的浓度确定 x 的值, 测定方法如下:

①取碱式硫酸铝溶液 25.00 mL, 加入盐酸酸化的过量 BaCl_2 溶液充分反应, 静置后过滤、洗涤, 干燥至恒重, 得固体 2.3300 g。

②取碱式硫酸铝溶液 2.50 mL, 稀释至 25 mL, 加入 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液 25.00 mL, 调节溶液 pH 约为 4.2, 煮沸, 冷却后用 $0.0800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 标准溶液滴定过量的 EDTA 至终点, 消耗 CuSO_4 标准溶液 20.00 mL (已知 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 与 EDTA 反应的化学计量比均为 1:1)。

计算 $(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Al}(\text{OH})_3$ 中的 x 值 (写出计算过程)。

解析: 已知室温下向一定浓度的硫酸铝溶液中加入一定量的碳酸钙粉末, 反应后经过滤得到碱式硫酸铝溶液, 题目给出了反应方程式:



根据反应方程式可知, 反应物为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CaCO_3 、 H_2O , 都是较简单和常见的物质, 只是系数较复杂。

反应物为 $(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CaSO_4 、 CO_2 , 后两种也较简单

和常见, $(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Al}(\text{OH})_3$ 的分子式较复杂, 应该就是碱式硫酸铝。

观察 $(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Al}(\text{OH})_3$ 的分子式, 实际上可以看作两部分: $(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $x\text{Al}(\text{OH})_3$, 系数中有变量 x 。

该反应相当于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 被转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 最后得到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的混合物, 系数比为 $(1-x):x$ 。

还已知生成物 $(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Al}(\text{OH})_3$ 中 x 值的大小影响碱式硫酸铝溶液的脱硫效率。

逐个分析解答各小问:

(1) 根据碱式硫酸铝的分子式 $(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Al}(\text{OH})_3$ 可知, x 越大, 则 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的比例越大, 相当于有越多的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 被转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 因此在维持反应温度和反应时间不变的情况下, 提高 x 值相当于提高反应的进度, 可以通过提高反应速率或促进化学平衡的方式, 比如增加 CaCO_3 的用量、及时除去生成的 CaSO_4 和 CO_2 、加快搅拌的速度、将 CaCO_3 研磨成更精细的粉末等。

(2) 碱式硫酸铝可看作 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的混合物, 吸收 SO_2 的是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是两性氢氧化物, 与酸性气体反应时起到碱的角色, 溶液种的碱被消耗, 溶液的 pH 减小。

(3) 确定 x 的值:

① $(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Al}(\text{OH})_3$ 中的 Al 全都溶解于酸性溶液, 以 Al^{3+} 的形式存在, SO_4^{2-} 全都转化为 BaSO_4 沉淀, 即固体都是 BaSO_4 。

2.3300 g BaSO_4 的物质的量为 $2.3300 \text{ g} \div 233 \text{ g/mol} = 0.01 \text{ mol}$ 。

② 每个 EDTA 可与一个 Al^{3+} 或一个 Cu^{2+} 络合。

消耗 $20.00 \text{ mL } 0.0800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 标准溶液用于滴定过量的 EDTA, 过量的 EDTA 的物质的量为 $20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.0800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.60 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。

EDTA 的总的物质的量为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。

因此 Al^{3+} 消耗的 EDTA 的物质的量为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} - 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，即 Al^{3+} 的物质的量为 $0.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。

由于①中取碱式硫酸铝溶液 25.00 mL，②中取碱式硫酸铝溶液 2.50 mL，因此 25.00 mL 碱式硫酸铝溶液中， SO_4^{2-} 的物质的量为 0.01 mol， Al^{3+} 的物质的量为 $0.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 10 = 0.009 \text{ mol}$ 。

即：该碱式硫酸铝溶液中 SO_4^{2-} 与 Al^{3+} 的物质的量之比为 $\frac{0.01 \text{ mol}}{0.009 \text{ mol}}$ 。

根据分子式 $(1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{Al}(\text{OH})_3$ ， SO_4^{2-} 与 Al^{3+} 的个数比为 $\frac{3(1-x)}{2(1-x)+x}$ ，可得：

$$\frac{0.01 \text{ mol}}{0.009 \text{ mol}} = \frac{3(1-x)}{2(1-x)+x}$$

解得： $x = 0.41$ 。

第二章 金属元素

化学元素的基本结构、重要物理化学性质、主要化学反应是必须要非常牢固地掌握的基础知识。虽然可以通过构造原理、元素周期律等规律分析推断，但是仍有大量细节和例外只能通过记忆来掌握。

高中阶段重点学习考察的金属元素主要包括短周期中的主族金属元素和铜、铁等几个过渡金属元素。其中关于短周期中的主族金属元素的知识较简单，关于过渡金属元素的知识稍复杂。

关于金属元素的题目较为简单，大部分都是需要通过记忆掌握的活泼性、还原性、特殊颜色等性质，以及氧化还原反应、离子反应等化学反应，还有焰色反应、钝化、胶体、络合等特殊现象直接解答。

也有少数题目需要运用构造原理、元素周期律、对角线法则等规律，并结合已知信息进行分析推理，但分析推理的依据仍然是需要记忆的知识。合成、提炼、纯化等化学工艺流程也大都涉及金属元素，将以专门的章节讲解。

1. (2019 全国II) (1) 利用焰色反应的原理既可制作五彩缤纷的节日烟花，亦可定性鉴别某些金属盐。灼烧立德粉 $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ (也称锌钡白) 样品时，钡的颜色为 ()

- A. 黄色 B. 红色 C. 紫色 D. 绿色

解析：本题考察金属离子发生焰色反应的颜色，是比较冷门且需要牢固记忆的细节知识。钡发生焰色反应时的颜色为绿色。

本题选 D。

2. (2020 浙江) 下列说法正确的是 ()

- A. Na_2O 在空气中加热可得固体 Na_2O_2
B. Mg 加入到过量 FeCl_3 溶液中可得 Fe

C. FeS_2 在沸腾炉中与 O_2 反应主要生成 SO_3

D. H_2O_2 溶液中加入少量 MnO_2 粉末生成 H_2 和 O_2

解析: 本题需要判断相关叙述的对错, 直接逐个分析判断各选项:

选项 A, Na_2O 在空气中加热可被缓慢氧化生成更加稳定的 Na_2O_2 , 是固体。正确, 备选。

选项 B, 由于过量, 因此 FeCl_3 被 Mg 还原后, 得到的还原产物是 Fe^{2+} , 无法得到 Fe 。就算有 Fe 生成, 也会被过量的 FeCl_3 氧化为 Fe^{2+} 。错误, 排除。

选项 C, 在没有催化剂的条件下, 负化合价的 S 被氧气氧化的产物通常是 SO_2 。错误, 排除。

选项 D, H_2O_2 在 MnO_2 的催化下发生歧化反应, 生成粉末生成 H_2O 和 O_2 。错误, 排除。

本题选 A。

3. (2019 江苏) 下列有关化学反应的叙述正确的是 ()

A. Fe 在稀硝酸中发生钝化

B. MnO_2 和稀盐酸反应制取 Cl_2

C. SO_2 与过量氨水反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

D. 室温下 Na 与空气中 O_2 反应制取 Na_2O_2

解析: 本题需要判断相关叙述的对错, 直接逐个分析判断各选项:

选项 A, Fe 在浓硝酸中钝化, 在稀硝酸中不钝化。错误, 排除。铁与硫酸同理。

选项 B, MnO_2 的氧化性不足以将稀 HCl 氧化为 Cl_2 , 需要在酸性很强的条件下或使用浓盐酸才能氧化, 一般用 KMnO_4 作为氧化剂。错误, 排除。

选项 C, SO_2 是酸性气体, 可与碱性的氨水反应, 且由于氨水过量,

所以生成的为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 。正确，备选。若 SO_2 过量则生成 NH_4HSO_3 。

选项D，Na 与空气中的 O_2 制取 Na_2O_2 的反应条件为点燃，若在室温下缓慢反应将得到 Na_2O ，且只有表面部分被氧化。错误，排除。

本题选C。

4. (2018 江苏) 下列有关物质性质的叙述一定不正确的是 ()

A. 向 FeCl_2 溶液中滴加 NH_4SCN 溶液，溶液显红色

B. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于水可形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体

C. NH_4Cl 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合加热可生成 NH_3

D. Cu 与 FeCl_3 溶液反应可生成 CuCl_2

解析：本题需判断对物质性质的叙述是否正确，直接逐个分析判断各选项。

选项 A，向 FeCl_2 溶液中滴加 NH_4SCN 溶液， Fe^{2+} 遇 SCN^- 不会产生显红色的络合物，且溶液状态下的 Fe^{2+} 也不容易被空气中的 O_2 氧化。错误，备选。

选项 B， $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中含有 Al^{3+} ，水解可形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体。正确，排除。

选项 C， NH_4Cl 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合可产生 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 受热易分解生成 NH_3 和 H_2O 。正确，排除。

选项 D，Cu 可被 Fe^{3+} 氧化为 Cu^{2+} 。正确，排除。

本题选 A。

5. (2019 天津) 下列有关金属及其化合物的应用不合理的是 ()

A. 将废铁屑加入 FeCl_2 溶液中，可用于除去工业废气中的 Cl_2

B. 铝中添加适量锂，制得低密度、高强度的铝合金，可用于航空工业

C. 盐碱地（含较多 Na_2CO_3 等）不利于作物生长，可施加熟石灰进行改良

D. 无水 CuCl_2 显蓝色，吸水会变为粉红色，可用于判断变色硅胶是否吸水

解析：本题考察与金属有关的知识，直接逐个分析判断各选项。

选项 A，Fe 和 FeCl_2 都具有一定的还原性，可将 Cl_2 还原。合理，故排除。

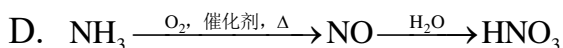
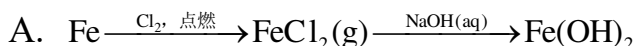
选项 B，航空工业需要使用高强度的合金，确保航天器耐用，同时需要合金的密度尽量低，从而减少负重。合理，故排除。

选项 C，熟石灰的主要成分是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入含 Na_2CO_3 的盐碱地后，可生成难溶的 CaCO_3 和可溶的 NaOH ，土地中仍然含有大量盐和碱，甚至碱性更强，更加恶化了。不合理，备选。

选项 D，由于无水 CoCl_2 为蓝色，吸水后变为粉红色，所以在硅胶内加入无水 CoCl_2 后，可根据其颜色判断是否吸水。合理，故排除。

本题选 C。

6. (2017 江苏) 在给定条件下，下列选项所示的物质间转化均能实现的是 ()



解析：本题需判断给出的物质间转化是否均能实现，直接逐个分析判断各选项。

选项 A，Fe 在 Cl_2 中点燃生成的是 FeCl_3 ，第一步错误，排除。

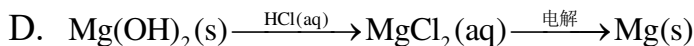
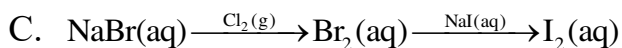
选项 B，S 在 O_2 中燃烧生成的是 SO_2 ，第一步错误，排除。

选项 C, CaCO_3 高温煅烧可分解为 CaO 和 CO_2 , 第一步正确。 CaO 与 SiO_2 在高温下可生成 CaSiO_3 , 第二步正确。备选。

选项 D, NH_3 催化氧化可生成 NO , 第一步正确。但 NO 不与水反应。第二步错误, 排除。

本题选 C。

7. (2020 江苏) 下列选项所示的物质间转化均能实现的是 ()



解析: 本题要求判断各选项的物质转化是否均能实现。直接逐个分析判断各选项:

选项 A, 电解 NaCl 的水溶液可制得 Cl_2 , 第一步可行。石灰水是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 Cl_2 反应 $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 可得到 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, 是漂白粉的主要成分。但是由于使用的是石灰水, 且反应生成水, 因此得到的是漂白粉溶液, 而不是固体。错误, 排除。

选项 B, H_2CO_3 是弱酸, 向 NaCl 溶液中通入 CO_2 不能通过“强酸制弱酸”的方法生成强酸 HCl 和 NaHCO_3 。且酸性条件下 NaHCO_3 的溶解度并不小, 也不能通过沉淀-溶解平衡令 NaHCO_3 固体析出, 故第一步转化不能实现。错误, 排除。

选项 C, Cl 、 Br 、 I 在同一主族, 且位置依次从上向下, Cl_2 可将 Br^- 氧化为 Br_2 , Br_2 可将 I^- 氧化为 I_2 , 两步转化均能实现, 也都能在水溶液中进行。正确, 备选。

选项 D, Mg 的还原性大于 H , 电解的阴极将产生 H_2 而不是 Mg ,

因此第二步转化不能实现。一般使用电解熔融 MgCl_2 的方式制取 Mg 单质，或用更活泼的金属单质从熔融 MgCl_2 溶液中置换。错误，排除。

本题选 C。

8. (2022 湖北) Be^{2+} 和 Al^{3+} 的电荷与半径之比相近，导致两元素性质相似。下列说法错误的是 ()

- A. Be^{2+} 与 Al^{3+} 都能在水中与氨形成配合物
- B. BeCl_2 和 AlCl_3 的熔点都比 MgCl_2 的低
- C. $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 均可表现出弱酸性
- D. Be 和 Al 的氢化物都不能在酸中稳定存在

解析：已知 Be^{2+} 和 Al^{3+} 的电荷与半径之比相近，导致两元素性质相似，这与“对角线规则”类似， Be 和 Al 刚好处于周期表中的对角线上。虽然 Be 元素在高中未专门学习，但是 Al 是重点学习的元素，可主要根据 Al 的知识判断。逐个分析判断各选项：

选项 A， Be 的电子排布为 $[\text{He}]2s^2$ ， Al 的电子排布为 $[\text{Ne}]3s^23p^1$ ，都没有内层的空轨道，难以形成配合物。错误，备选。

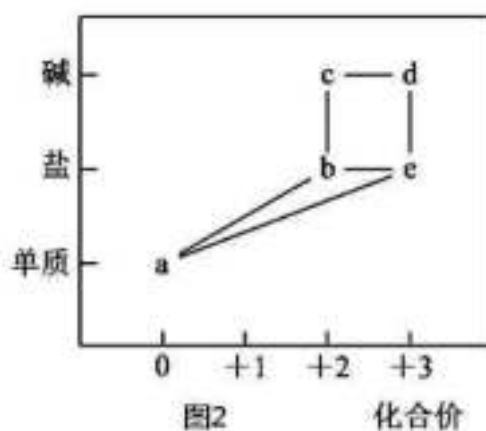
选项 B， AlCl_3 是共价化合物， MgCl_2 是离子化合物，一般共价化合物的熔点比离子化合物低，因此 AlCl_3 的熔点比 MgCl_2 的低。由于 Be^{2+} 和 Al^{3+} 的性质相似，因此 BeCl_2 的熔点很可能也与 AlCl_3 接近，也比 MgCl_2 的低。正确，排除。

选项 C， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是两性氢氧化物，既可表现出弱酸性，又可表现出弱碱性， $\text{Be}(\text{OH})_2$ 应当与之类似，也可表现出弱酸性。正确，排除。

选项 D，金属氢化物中氢元素显负化合价，具有很强的还原性，易与酸中显正化合价的氢反应，因此金属氢化物通常都不能在酸中稳定存在。正确，排除。

本题选 A。

9. (2021 广东) 部分含铁物质的分类与相应的化合价关系如图所示。下列推断不合理的是 ()



- A. a 可与 e 反应生成 b
- B. b 既可被氧化, 也可被还原
- C. 可将 e 加入浓碱液中制得 d 的胶体
- D. 可存在 $b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow b$ 的循环转化关系

解析: 示意图是部分含铁物质的分类与相应的化合价关系。横坐标是化合价, 纵坐标是物质的分类。

a 点的化合价是 0, 是单质, 因此 a 是 Fe 单质。

b 点的化合价是 +2, 是盐, 因此是含 Fe^{2+} 的盐, 为方便可以假设是 FeCl_2 , 若题目有后续信息再改成其他盐也可以。

c 点的化合价是 +2, 是碱, 因此是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。

d 点的化合价是 +3, 是碱, 因此是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

e 点的化合价是 +3, 是盐, 因此是含 Fe^{3+} 的盐, 为方便可以假设是 FeCl_3 , 同样若题目有后续信息再改成其他盐也可以。

逐个分析判断各选项:

选项 A, Fe 可与 FeCl_3 反应生成 FeCl_2 , 或其他相应的盐也可以。正确, 排除。

选项 B, FeCl_2 中的 Fe^{2+} 既可被氧化, 也可被还原。正确, 排除。

选项 C, 将 Fe^{3+} 加入浓碱液中制得的是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。若要制备

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的方法是向沸腾的蒸馏水中逐滴加入饱和 FeCl_3 溶液，继续煮沸至液体呈红褐色，停止加热后得到胶体。错误，备选。

选项 D， FeCl_2 可与碱反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 可被氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可溶于酸生成 FeCl_3 ， FeCl_3 可被还原生成 FeCl_2 ，该循环转化关系可存在。正确，排除。

本题选 C。

10. (2020 浙江 1 月) 某固体混合物 X，含有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、 Na_2CO_3 和 CuSO_4 中的几种，进行如下实验：

- ① X 与水作用有气泡冒出，得到有色沉淀 Y 和弱碱性溶液 Z；
- ② 沉淀 Y 与 NaOH 溶液作用，无变化。

下列说法不正确的是 ()

- A. 混合物 X 中必定含有 Na_2CO_3 不含 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- B. 溶液 Z 中溶质主要是钠盐，且必含 NaHCO_3
- C. 灼烧沉淀 Y，可能得到黑色物质
- D. 往溶液 Z 中加入 Cu 粉，若不溶解，说明 X 中不含 FeCl_3

解析：已知固体混合物含有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、 Na_2CO_3 和中的几种。其中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 在碱性条件下较易水解， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 遇碱也会产生沉淀， Na_2CO_3 在酸性条件下也较易水解。若 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 Na_2CO_3 、 FeCl_3 和 Na_2CO_3 同时存在，则会发生双水解。另外， FeCl_3 溶于水显红棕色， CuSO_4 溶于水显蓝色或绿色。

① X 与水作用有气泡冒出，根据四种可能存在的化合物，气泡只可能是 CO_2 ，即 Na_2CO_3 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 FeCl_3 或二者都有发生双水解。因此 X 一定有 Na_2CO_3 ，一定有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 中的至少一种，无法确定有没有 CuSO_4 。

- ① 得到有色沉淀 Y。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是棕色沉淀， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 是绿色沉淀，

都有可能，二者至少有一种。

①还得到弱碱性溶液 Z，因此溶液中的 Na_2CO_3 主要以 HCO_3^- 的形式存在。(酸性条件下全都变成 CO_2 ，强碱性条件下主要以 CO_3^{2-} 形式存在)。

②沉淀 Y 与 NaOH 溶液作用，无变化，说明沉淀中没有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，否则 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 会溶于碱生成 NaAlO_2 ，沉淀的量减少。因此 X 中没有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

综上，X 中一定含有 Na_2CO_3 和 FeCl_3 ，可能有 CuSO_4 ，一定没有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

逐个分析判断各选项：

选项 A，混合物 X 中必定含有 Na_2CO_3 不含 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，与分析推断的结果一致，正确，排除。

选项 B，溶液 Z 中 Fe^{3+} 和可能的 Cu^{2+} 都水解沉淀，溶质主要是钠盐，由于显弱碱性，所以必含 NaHCO_3 。正确，排除。

选项 C，沉淀中可能含 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，灼烧 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 后生成黑色的 CuO 。正确，排除。

选项 D，溶液中一定含 FeCl_3 ，该验证试验不成立。错误，备选。
本题选 D。

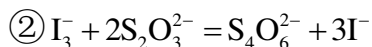
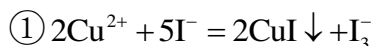
11. (2018 海南) 铜是人类发现最早并广泛使用的一种金属。回答下列问题：

(1) 实验室使用稀硫酸和 H_2O_2 溶解铜片，该反应的化学方程式为_____。

(2) 电子工业使用 FeCl_3 溶液刻蚀印刷电路板铜箔，写出该过程的离子方程式_____。

配置的 FeCl_3 溶液应保持____(填“酸性”“碱性”或“中性”)，原因是。

(3) 溶液中 Cu^{2+} 的浓度可采用碘量法测得:



反应①中的氧化剂为_____。现取 20.00 mL 含 Cu^{2+} 的溶液, 加入足量的 KI 充分反应后, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点, 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 25.00 mL, 此溶液中 Cu^{2+} 的浓度为_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解析: 题干介绍铜是人类发现最早并广泛使用的一种金属, 本题可能考察铜的性质和反应, 逐个分析解答各小问:

(1) H_2O_2 具有一定的氧化性, 稀硫酸可能只是提供 H^+ 。 H_2O_2 中 O 为 -1 价, 被还原后成为 -2 价, 化合价降低 1 价。铜单质 Cu 被氧化为 +2 价, 化合价上升 2 价。由于 H_2O_2 中有 2 个 -1 价 O, 因此 Cu 和 H_2O_2 的系数比为 1:1, 且 O 被还原后以 H_2O 的形式存在。

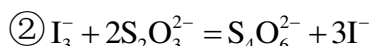
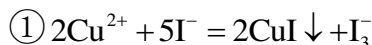
先写出部分方程式: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。左边比右边少 2 个 H 和 2 个正电荷, 刚好用 2 个 H^+ 补齐。完整的离子方程式为: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

由于题目要的是化学方程式, 2H^+ 是 H_2SO_4 , 生成的 Cu^{2+} 以 CuSO_4 形式存在, 因此化学方程式为 $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 使用 FeCl_3 溶液刻蚀铜箔, 是 FeCl_3 溶液将 Cu 溶解的过程, Fe^{3+} 将 Cu 氧化, 离子方程式为: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ 。

由于 Fe^{3+} 易水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 因此配置的 FeCl_3 溶液应保持酸性。

(3) 根据题目给出的碘量法的连个步骤:



反应①中 Cu^{2+} 的化合价降低, 发生了还原反应, 因此 Cu^{2+} 为氧化剂。

第一步用 Cu^{2+} 将 I^- 氧化, 第二步是 I_3^- 将 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化, I_3^- 同时出现在

两个反应中，第一步中 Cu^{2+} 与 I_3^- 的系数比为 2:1，第二步中 I_3^- 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的系数比为 1:2。

滴定中共消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的物质的量为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，对应 I_3^- 的物质的量为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \div 2 = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，对应 Cu^{2+} 的物质的量为 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ， Cu^{2+} 物质的量浓度为 $\frac{2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

第三章 非金属元素

高中阶段主要学习短周期的非金属元素。非金属元素由于化合价较多，可形成多种化学键，单质、化合物种类丰富，与生活 and 化工生产联系较为紧密，因此有大量需要牢固记忆的细节知识。

关于非金属元素的题目难度高于金属元素，且经常需要运用元素周期律、原子结构、分子结构的知识进行分析解决，也经常与化学反应原理、离子反应、氧化还原反应、电化学、物质结构等章节的题目交叉出现。

解决非金属元素的题目，牢固记忆各元素的基本化学性质、主要化合价和化合物、氧化性和还原性、实验现象等知识性概念是解决题目的基本依据。有些题目需要使用元素周期律等规律性的知识进行分析推理，很像“侦探破案”或“冒险解谜”。

记忆知识性概念和训练分析推理能力的最佳方法就是做题。比起反复阅读背诵课本里的知识，着手解决形式和角度多样的题目更有助于形成牢固持久的记忆。通过实战“破案”“解密”也是训练逻辑思维的最好方法。

1. (2020 浙江) 下列说法不正确的是 ()

- A. 天然气是不可再生能源
- B. 用水煤气可合成液态碳氢化合物和含氧有机物
- C. 煤的液化属于物理变化
- D. 火棉是含氮量高的硝化纤维

解析：本题考察有关化合物及其应用，逐个分析判断各选项：

选项 A，天然气的主要成分是甲烷 CH_4 ，属于化石能源，是不可再生能源。正确，排除。

选项 B，水煤气的主要成分是 H_2 和 CO ，在催化剂作用下可合成有机物。正确，排除。

选项 C, 煤的液化是指使用催化剂将煤转化为液态碳氢化合物燃料, 产生了新的分子, 属于化学变化。错误, 备选。

选项 D, 硝化纤维通过用浓硫酸与浓硝酸将纤维硝化后制得, 是易爆品。正确, 排除。

本题选 C。

2. (2022 江苏) 氮及其化合物的转化具有重要应用。下列说法不正确的是 ()

A. 自然固氮、人工固氮都是将 N_2 转化为 NH_3

B. 侯式制碱法以 H_2O 、 NH_3 、 CO_2 、 $NaCl$ 为原料制备 $NaHCO_3$ 和 NH_4Cl

C. 工业上通过 NH_3 催化氧化等反应过程生产 HNO_3

D. 多种形态的氮及其化合物间的转化形成了自然界的“氮循环”

解析: 本题需判断氮及其化合物的转化的有关叙述, 直接逐个分析判断各选项:

选项 A, 由于自然界中 H_2 非常稀少, 自然固氮得到的通常是氮的氧化物。人工固氮是用 N_2 和 H_2 合成 NH_3 的过程。错误, 备选。

选项 B, 侯式制碱法以 H_2O 、 NH_3 、 CO_2 、 $NaCl$ 为原料, 利用 NH_4Cl 在不同温度下的溶解度不同, 析出 NH_4Cl , 得到 $NaHCO_3$ 。正确, 排除。

选项 C, 工业上通过 NH_3 催化氧化得到氮的氧化物, 再进一步与水反应生成 HNO_3 。正确, 排除。

选项 D, 氮元素以氮气、氮的氧化物、含氮酸根离子、铵盐、有机物中的氮等形式相互转化, 总量保持不变, 形成自然界的“氮循环”。自然界中在生物体内大量存在的元素基本都存在循环。

本题选 A。

3. (2022 湖北) C_{60} 在高温高压下可转变为具有一定导电性、高硬度的非晶态碳玻璃。下列关于该碳玻璃的说法错误的是 ()

- A. 具有自范性
- B. 与 C_{60} 互为同素异形体
- C. 含有 sp^3 杂化的碳原子
- D. 化学性质与金刚石有差异

解析: 已知 C_{60} 在高温高压下可转变为具有一定导电性、高硬度的非晶态碳玻璃。这是全部已知信息。

涉及到的具体反应中, 反应物是 C_{60} , 产物是非晶态碳玻璃。由于没有其他反应物, 因此 C_{60} 和非晶态碳玻璃所含的元素相同, 只是结构不同, 是同素异形体。

已知非晶态碳玻璃具有一定导电性、高硬度。根据名称“非晶态”“玻璃”可知, 该物质是非晶体, 可能还具有与玻璃类似的特点。

依据上述信息逐个分析判断各选项:

选项 A, 自范性是晶体所具有的特点, 晶体能自发地形成规则的外形。非晶态碳玻璃根据名称可推断不是晶体, 因此不具有自范性。错误, 备选。

选项 B, 非晶态碳玻璃由 C_{60} 在高温高压下转变而来, 没有其他物质参与, 因此是同素异形体。正确, 排除。

选项 C, 非晶态碳玻璃具有高硬度的特点, 碳单质的同素异形体中, 金刚石也有高硬度的特点。金刚石中碳原子为 sp^3 杂化, 因此非晶态碳玻璃可能也含有 sp^3 杂化的碳原子。正确, 排除。另外, 由于非晶态碳玻璃还具有导电性, 因此可能含有大 π 键, 可能还有 sp^2 或 sp 杂化的碳原子。

选项 D, 金刚石是晶体, 非晶态碳玻璃是非晶体, 二者碳原子间的成键方式有差异, 因此它们的化学也有差异。正确, 排除。

本题选 A。

4. (2022 湖北) 硫代碳酸钠能用于处理废水中的重金属离子, 可通过如下反应制备: $2\text{NaHS(s)} + \text{CS}_2(\text{l}) = \text{Na}_2\text{CS}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{S(g)}$, 下列说法正确的是 ()

- A. Na_2CS_3 不能被氧化
- B. Na_2CS_3 溶液显碱性
- C. 该制备反应是熵减反应
- D. CS_2 的热稳定性比 CO_2 高

解析: 已知硫代碳酸钠能用于处理废水中的重金属离子。题目还给出了制备硫代硫酸钠的反应方程式, 反应物是 NaHS 固体和 CS_2 液体, 产物是硫代碳酸钠 Na_2CS_3 固体和 H_2S 气体。

根据“硫代碳酸钠”的名称和分子式 Na_2CS_3 , 可知该物质相当于把碳酸钠 Na_2CO_3 的氧原子都用硫原子替代。由于 S^{2-} 有比较强的还原性, 因此硫代碳酸钠可能也是较强的还原剂, 可以将重金属离子还原。

逐个分析判断各选项:

选项 A, S^{2-} 有比较强的还原性, Na_2CS_3 应当也有较强的还原性, 可以被氧化。错误, 排除。

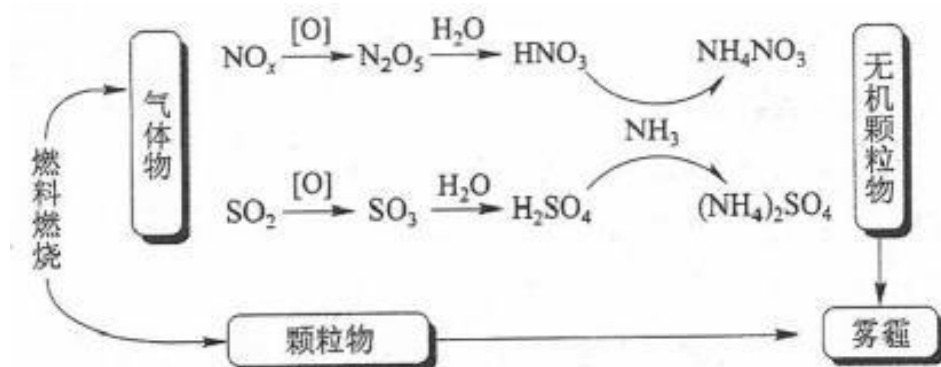
选项 B, Na_2CO_3 容易水解, 令溶液显碱性。 Na_2CS_3 很可能也容易水解, 显碱性。正确, 备选。

选项 C, 该制备反应的反应物中没有气体, 产物中有气体。气体的熵显著大于固体和液体, 是熵增反应。错误, 排除。

选项 D, S 原子的半径比 O 原子大很多, C-S 键的键长比 C-O 键长, 更不稳定, 因此 CS_2 的热稳定性比 CO_2 低。错误, 排除。

本题选 B。

5. (2018 全国II) 研究表明, 氮氧化物和二氧化硫在形成雾霾时与大气中的氨有关(如图所示)。下列叙述错误的是()



- A. 雾和霾的分散剂相同
- B. 雾霾中含有硝酸铵和硫酸铵
- C. NH_3 是形成无机颗粒物的催化剂
- D. 雾霾的形成与过度施用氮肥有关

解析: 已知氮氧化物和二氧化硫在形成雾霾时与大气中的氨有关, 且题目给出了示意图, 先认真分析示意图。

示意图最左边为“燃料燃烧”, 分别生成“气体物”和“颗粒物”, 前者是气体, 后者是固体。

“颗粒物”的箭头指向雾霾, 表示参与形成雾霾, 没有什么变化。

“气体物”有两行, 上方是 NO_x , 即氮氧化合物。 $[\text{O}]$ 表示氧化, NO_x 先被氧化为 N_2O_5 。 N_2O_5 与 H_2O 生成 HNO_3 , 化合价没有发生变化。 HNO_3 与 NH_3 生成 NH_4NO_3 , 普通的化合反应, 也没有化合价变化。

下方是 SO_2 , 先被氧化为 SO_3 , 再与 H_2O 生成 H_2SO_4 , 再与 NH_3 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 都算是“无机颗粒物”, 也共同参与形成雾霾。

根据上述信息, 逐个分析判断各选项:

选项 A, 雾是液体分散在气体中形成分散系, 霾是固体分散在气体中形成的分散系, 分散剂相同都是气体。正确, 排除。

选项 B, 根据示意图可知, 雾霾中含有硝酸铵和硫酸铵。正确,

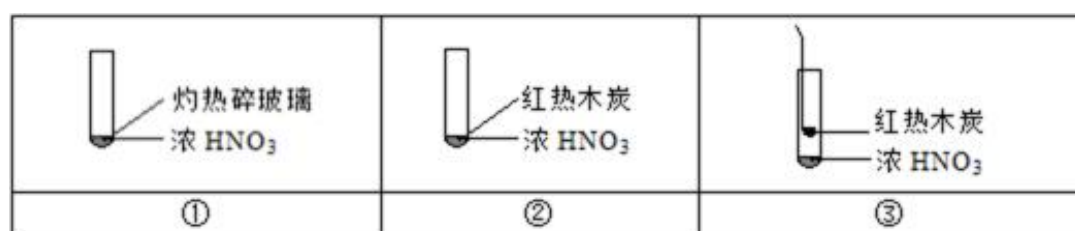
排除。

选项 C, NH_3 是参与反应的反应物, 不是催化剂。错误, 备选。

选项 D, 过渡施用氮肥可能导致氮氧化物的增多, 从而导致雾霾的成分之一的 NH_4NO_3 增多。正确, 排除。

本题选 C。

6. (2017 北京) 下述实验中均有红棕色气体产生, 对比分析所得结论不正确的是 ()



- A. 由①中的红棕色气体, 推断产生的气体一定是混合气体
- B. 红棕色气体不能表明②中木炭与浓硝酸发生了反应
- C. 由③说明浓硝酸具有挥发性, 生成的红棕色气体为还原产物
- D. ③的气体产物中检测出 CO_2 , 由此说明木炭一定与浓硝酸发生了反应

解析: 已知实验中均有红棕色气体产生, 需判断对比分析的结论是否正确。先看实验:

①试管底部为浓 HNO_3 和灼热碎玻璃, 碎玻璃和玻璃试管一样, 不参与反应, 红棕色气体可能是 NO_2 , 该实验表明浓 HNO_3 受热会分解并产生 NO_2 。

②试管底部为浓 HNO_3 和红色木炭, 浓 HNO_3 有可能将木炭氧化, 也可能受热自己分解。

③将红热木炭置于浓 HNO_3 上方, 二者没有直接接触, 但是仍有红棕色气体产生。可能是挥发出的 HNO_3 蒸汽遇到红热的木炭后, 将其氧化或自身分解产生。

逐个分析判断各选项：

选项 A，由 HNO_3 生成的红棕色气体只能是 NO_2 ， HNO_3 中 N 为 +5 价， NO_2 中 N 为 +4 价，还需要有元素化合价升高，最可能的是 O 从 -2 价升高到 0 价，因此一定是混合气体。正确，排除。

选项 B，因为实验①表明浓硝酸在高温下可以分解释放出红棕色气体，因此②中的红棕色气体也可能是浓硝酸自身分解产生的，而不是木炭与浓硝酸发生了反应。正确，排除。

选项 C，③中浓硝酸和红热木炭是分离的，仍产生了红棕色气体，说明浓硝酸具有挥发性，挥发出来的蒸汽遇红热木炭生成的红棕色气体 NO_2 。 NO_2 可能 HNO_3 是自身分解的还原产物，也可能是 HNO_3 将木炭氧化的还原产物。正确，排除。

选项 D，③的气体产物中检测出 CO_2 ，表明木炭被氧化，但木炭有可能是被浓硝酸氧化，也有可能是被浓硝酸分解产生的 NO_2 或 O_2 氧化。错误，备选。

本题选 D。

7. (2021 河北) 关于非金属含氧酸及其盐的性质，下列说法正确的是 ()

A. 浓 H_2SO_4 具有强吸水性，能吸收糖类化合物中的水分并使其炭化

B. NaClO 、 KClO_3 等氯的含氧酸盐的氧化性会随溶液的 pH 减小而增强

C. 加热 NaI 与浓 H_3PO_4 混合物可制备 HI ，说明 H_3PO_4 比 HI 酸性强

D. 浓 HNO_3 和稀 HNO_3 与 Cu 反应的还原产物分别为 NO_2 和 NO ，故稀 HNO_3 氧化性更强

解析：本题需判断关于非金属含氧酸及其盐的性质，直接逐个分析判断各选项。

选项 A, 浓 H_2SO_4 从化合物中以水分子的形式脱去 H 和 O 的过程反映的是浓 H_2SO_4 的强脱水性, 而不是强吸水性。强吸水性是与现成的水分子结合的能力。错误, 排除。

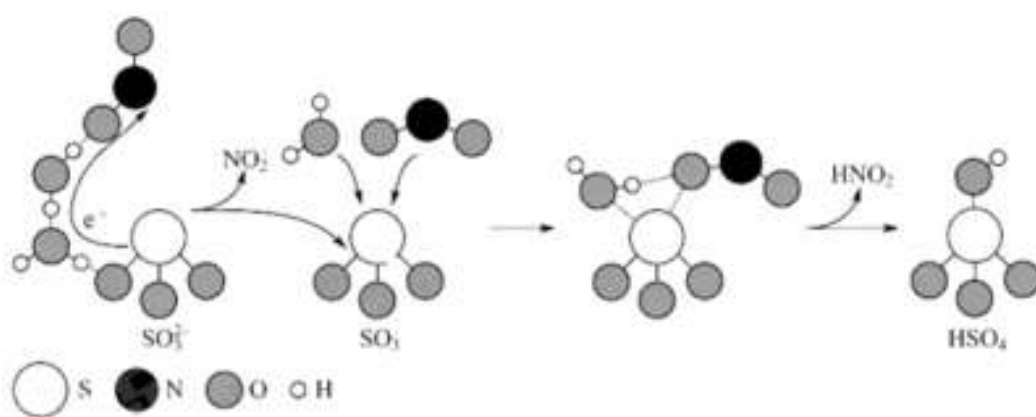
选项 B, NaClO 、 KClO_3 等氯的含氧酸盐的氧化性通常会随 H^+ 浓度增大, 即溶液的 pH 减小而增强。正确, 备选。

选项 C, HI 是强酸, H_3PO_4 是中强酸, 第二、三步电离不完全, 因此事实上 H_3PO_4 比 HI 酸性弱。加热 NaI 与浓 H_3PO_4 混合物可制备 HI 是因为 HI 易挥发, 该反应由熵驱动。错误, 排除。

选项 D, 根据课本知识可知, 浓 HNO_3 的氧化性比稀 HNO_3 强很多。题目中浓 HNO_3 的还原产物降低的化合价更少, 表明浓 HNO_3 只需要降低较少化合价 (得到较少电子) 就能起到相同的氧化效果, 也表明浓 HNO_3 的氧化性更强。错误, 排除。

本题选 B。

8. (2020 北京) 硫酸盐(含 SO_4^{2-} 、 HSO_4^-)气溶胶是 $\text{PM}_{2.5}$ 的成分之一。近期科研人员提出了雾霾微颗粒中硫酸盐生成的转化机理, 其主要过程示意图如图:



下列说法不正确的是 ()

- A. 该过程有 H_2O 参与
- B. NO_2 是生成硫酸盐的氧化剂

C. 硫酸盐气溶胶呈酸性

D. 该过程没有生成硫氧键

解析：题干介绍了雾霾微粒中硫酸盐生成的转化机理，需要根据示意图理解转化的过程。

图中白色的大球表示S原子，黑色的球表示N原子，棕色的球表示O原子，最小的白球表示H原子。

第一个分子中，右下角的一个白色打球连有3个棕色球，表示 SO_3^{2-} ，分子下方也已经标注。其中的一个O原子与一个应该是H-O-H（即 H_2O ）分子的H原子形成化学键。这个H-O-H分子的O原子又与另一个H-O-H分子的H原子形成化学键。下一个H-O-H分子的H原子与一个O=N-O（即 NO_2 ）分子的O原子形成化学键。形成一个链条状的结构。

第一步，脱去一个 H_2O 分子，剩下一个 H_2O 分子和 NO_2 分子，且 H_2O 分子的O原子与 NO_2 分子的O原子分别靠近 SO_3^{2-} 的S原子。

第二步， H_2O 分子的O原子和 NO_2 分子的O原子分别与 SO_3^{2-} 的S原子形成化学键。

第三步， H_2O 的一个H原子与 NO_2 相连，以 HNO_2 的形式离开，剩下 HSO_4^- ，即硫酸氢根离子。

逐个分析判断各选项：

选项A，第一个分子中有两个 H_2O 参与，形成一个链状结构。正确，排除。

选项B，反应前参加反应的是 NO_2 ，N为+4价。反应后离开的是 HNO_2 ，N为+3价，化合价降低，被还原，是氧化剂。正确，排除。

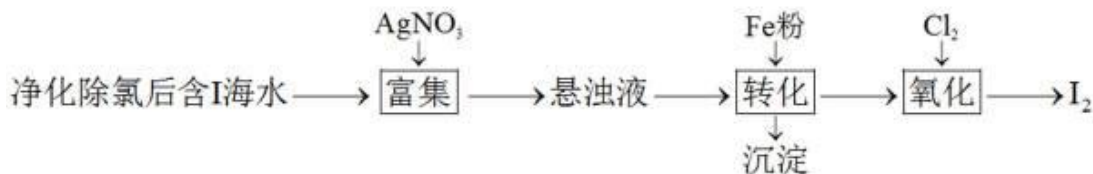
选项C，最后生成硫酸氢根离子 HSO_4^- ，呈酸性。正确，排除。

选项D，反应过程的第二步生成了S-O键。错误，备选。

本题选D。

9. (2021 全国甲) 碘(紫黑色固体, 微溶于水)及其化合物广泛用于医药、燃料等方面。回答下列问题:

(1) I_2 的一种制备方法如图所示:



①加入 Fe 粉进行转化反应的离子方程式为_____, 生成的沉淀与硝酸反应, 生成____后可循环使用。

②通入 Cl_2 的过程中, 若氧化产物只有一种, 反应的化学方程式为_____; 若反应物用量比 $n(Cl_2)/n(FeI_2)=1.5$ 时, 氧化产物为_____; 当 $n(Cl_2)/n(FeI_2)>1.5$ 后, 单质碘的收率会降低, 原因是_____。

(2) 以 $NaIO_3$ 为原料制备 I_2 的方法是: 先向 $NaIO_3$ 溶液中加入计量的 $NaHSO_3$ 生成碘化物; 再向混合溶液中加入 $NaIO_3$ 溶液, 反应得到 I_2 。上述制备 I_2 的总反应的离子方程式为_____。

(3) KI 溶液和 $CuSO_4$ 溶液混合可生成 CuI 沉淀和 I_2 , 若生成 1 mol I_2 , 消耗的 KI 至少为_____ mol。

I_2 在 KI 溶液中可发生反应 $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ 。实验室中使用过量的 KI 与 $CuSO_4$ 溶液反应后, 过滤, 滤液经水蒸气蒸馏可制得高纯碘。反应中加入过量 KI 的原因是_____。

解析: 题干信息较少, 只知道碘是紫黑色固体, 微溶于水。直接分析解答各小问。

(1) 题目给出了 I_2 的一种制备, 读图分析:



原料是“净化除氯后含I海水”。

第一步是用 AgNO_3 富集，由于 AgI 是溶解度极小的亮黄色固体，因此I可能以 AgI 的形式富集。

第二步得到悬浊液，与 AgI 是难溶固体的性质一致。

第三步加入Fe粉进行转化，并得到沉淀。沉淀应当是不含I的副产物，转化后的产物进入下一步。

第四步用 Cl_2 氧化得到 I_2 ，上一步中的I应当以 I^- 形式存在。

“转化”步骤的原料是 AgI ，I已经是以 I^- 形式存在，因此这一步I的化合价没变，很可能是Fe粉将 Ag^+ 还原，令 I^- 重新回到溶液中。

①加入Fe粉进行转化反应是Fe粉将 Ag^+ 还原的反应。 Ag^+ 不是很强的氧化剂，不能把Fe氧化成 Fe^{3+} ，氧化产物应当是 Fe^{2+} 。故离子方程式为 $\text{Fe} + 2\text{AgCl} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{Ag} + 2\text{I}^-$ 。

生成的沉淀与硝酸反应，很可能被氧化为 AgNO_3 。该物质可循环使用，该流程中也用到了 AgNO_3 ，加以佐证。

②通入 Cl_2 的过程中，若氧化产物只有一种，则只有想要的 I_2 ，反应的化学方程式为 $\text{Cl}_2 + \text{FeI}_2 = \text{I}_2 + \text{FeCl}_2$ 。

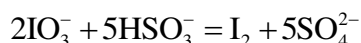
若反应物用量比 $n(\text{Cl}_2)/n(\text{FeI}_2)=1.5$ 时，1.5份 Cl_2 除氧化1份 2I^- 外，还可以氧化1份 Fe^{2+} ，氧化产物为 I_2 和 FeCl_3 。

当 $n(\text{Cl}_2)/n(\text{FeI}_2)>1.5$ 后， I_2 可继续被 Cl_2 氧化为碘的含氧酸，导致单质碘的收率降低。

(2)以 NaIO_3 为原料制备 I_2 的方法是：先向 NaIO_3 溶液中加入计量的 NaHSO_3 生成碘化物；再向混合溶液中加入 NaIO_3 溶液，反应得到 I_2 。

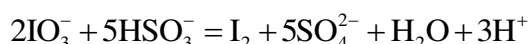
上述制备 I_2 的总反应中，加入的反应物只有 NaIO_3 和 NaHSO_3 ，产物之一是 I_2 ，I由+5价降低到0价，需要有其他元素的化合价升高，+1价的Na没有可能，-2价的O可能性极小，只有+4价的S被氧化到+6价的可能性较大。

根据化合价升降, NaIO_3 和 NaHSO_3 的系数比为 2:5, I_2 和 Na_2SO_4 的系数比为 1:5, 先初步写出主要反应物和产物:



产物中 H 和 O 应该主要以 H_2O 形式存在, 如果 H 过量就以 H^+ 存在, 如果 O 过量就以 OH^- 形式存在。

现在左边有 21 个 O 和 5 个 H, 右边有 20 个 O 和 0 个 H, 还需要补齐 1 个 O 和 5 个 H, 即 1 个 H_2O 和 3 个 H^+ :



物质配平了, 再检查下电荷, 左边是 7 个负电荷, 右边也是。也没有气体和沉淀生成 (碘单质微溶), 配平完成。

(3) 已知的反应物是 CuSO_4 和 KI , 产物是 CuI 沉淀和 I_2 , 根据化合价升降可写出方程式为 $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} \downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2$, 若生成 1 mol I_2 , 消耗的 KI 至少为 4 mol。

已知碘单质是微溶的固体, 而该方法中, 将滤液经水蒸气蒸馏制得高纯碘, 可知碘单质存在滤液中, 因此需要加大碘单质的溶解度。

根据已知反应 $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$, 反应中加入过量 KI , 可以促进碘单质溶解, 防止碘单质析出。

10. (2021 广东) 含氯物质在生产生活中有重要作用。1774 年, 舍勒在研究软锰矿 (主要成分是 MnO_2) 的过程中, 将它与浓盐酸混合加热, 产生了一种黄绿色气体。1810 年, 戴维确认这是一种新元素组成的单质, 并命名为 chlorine (中文名“氯气”)。

(1) 实验室沿用舍勒的方法制取 Cl_2 的化学方程式为_____。

(2) 实验室制取干燥 Cl_2 时, 净化与收集 Cl_2 所需装置的接口连接顺序为_____。



(3) 某氯水久置后不能使品红溶液褪色, 可推测氯水中_____已分解。检验此久置氯水中 Cl^- 存在的操作及现象是_____。

(4) 某合作学习小组进行以下实验探究。

①实验任务 通过测定溶液电导率, 探究温度对 AgCl 溶解度的影响

②查阅资料 电导率是表征电解质溶液导电能力的物理量。温度一定时, 强电解质稀溶液的电导率随溶液中离子浓度的增大而增大; 离子浓度一定时, 稀溶液的电导率随温度的升高而增大。25 °C 时, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

③提出猜想 猜想 a: 较高温度的 AgCl 饱和溶液的电导率较大。

猜想 b: AgCl 在水中的溶解度 $S(45\text{ °C}) > S(35\text{ °C}) > S(25\text{ °C})$ 。

④设计实验、验证猜想 取试样 I、II、III (不同温度下配置的 AgCl 饱和溶液), 在设定的测试温度下, 进行表 1 中实验 1~3, 录数据。

实验序号	试样	测试温度/°C	电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	I: 25°C 的 AgCl 饱和溶液	25	A_1
2	II: 35°C 的 AgCl 饱和溶液	35	A_2
3	III: 45°C 的 AgCl 饱和溶液	45	A_3

⑤数据分析、交流讨论 25 °C 的 AgCl 饱和溶液中, $c(\text{Cl}^-) = \underline{\hspace{1cm}} \text{ mol/L}$ 。实验结果为 $A_3 > A_2 > A_1$ 。小组同学认为, 此结果可以证明③中的猜想 a 成立, 但不足以证明猜想 b 成立。结合②中信息, 猜想 b 不足以成立的理由有_____。

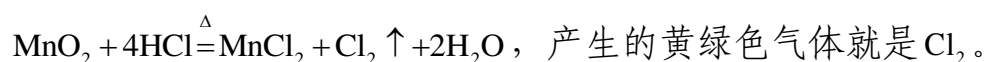
⑥优化实验 小组同学为进一步验证猜想 b, 在实验 1~3 的基础上完善方案, 进行实验 4 和 5。请完成表 2 中内容。

实验序号	试样	测试温度/℃	电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)
4	I		B ₁
5			B ₂

⑦实验总结 根据实验 1~5 的结果,并结合②中信息,小组同学认为猜想 b 也成立。猜想 b 成立的判断依据是_____。

解析: 题干介绍含氯物质在生产生活中由重要作用, 本题可能主要考察氯的知识。

将 MnO_2 与浓盐酸混合加热, 根据课本知识可知, 发生的反应为:



逐个分析解答各小问:

(1) 化学方程式为: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 实验室制取干燥 Cl_2 时, 需要除去水蒸气和 HCl 气体, 并防止气体以上到空气中。



观察三个装置, 只有第 3 个有空瓶, 应当是用于收集干燥 Cl_2 的, 且只有一个口, 只能放在最后, 右边的 NaOH 溶液可以有效吸收酸性气体, 防止 Cl_2 逸散到空气中。

在除去气体时, 通常最后除去水蒸气, 以防止后续步骤中的水混入, 因此第 1 个装置应当放在倒数第 2 的位置。为了防止浓 H_2SO_4 进入收集瓶, 应当 b 为入口, a 为出口。即 -b-a-e。

只剩第 2 个装置, 放在最前面用于吸收 HCl 气体, 同样为了防止液体进入下一个瓶中, c 为入口, d 为出口。

综上, 顺序为 c-d-b-a-e。

(3) 氯水中能使品红溶液褪色的是 HClO , 因此可推测氯水中 HClO 已分解。

检验久置氯水中 Cl^- 存在的操作及现象是：先滴加过量稀硝酸，排除碳酸根等离子的影响。然后滴加硝酸银溶液。若产生白色沉淀，则说明有 Cl^- 存在。

(4) 某合作学习小组进行以下实验探究。内容较长，需要耐心细心读题分析：

①实验任务是通过测定溶液电导率，探究温度对 AgCl 溶解度的影响。如果选考物理的话，可能会知道电导率是衡量导体导电能力的物理量，电导率越大，导电能力约强。

②查阅资料得知，电导率是表征电解质溶液导电能力的物理量。温度一定时，强电解质稀溶液的电导率随溶液中离子浓度的增大而增大；离子浓度一定时，稀溶液的电导率随温度的升高而增大。25 °C 时， $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

资料中有 3 条重要信息：

温度一定时，强电解质稀溶液的电导率随溶液中离子浓度的增大而增大。据此可根据电导率的大小关系，判断溶液中离子浓度的大小关系。或反过来根据离子浓度的大小关系得知电导率的大小关系。

离子浓度一定时，稀溶液的电导率随温度的升高而增大。据此可根据温度变化，判断电导率的变化。或反过来根据电导率变化得知温度变化。

25 °C 时， $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 。25 °C 时 AgCl 的溶度积常数，可用于求得饱和溶液的浓度，由于不难计算，顺便求一下：

对于 AgCl 溶液， $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{AgCl})$ ，

代入 $K_{sp}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1.8 \times 10^{-10}$ 得：

$$c^2(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$c(\text{AgCl}) = 1.34 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

③猜想 a：较高温度的 AgCl 饱和溶液的电导率较大。

绝大多数物质的溶解度随温度升高而增大，饱和溶液的浓度越大。

但是“强电解质稀溶液的电导率随溶液中离子浓度的增大而增大”需要建立在“温度一定”的条件下。好在“离子浓度一定时，稀溶液的电导率随温度的升高而增大”，浓度增大和温度升高都使得电导率增大，因此如果 AgCl 的溶解度随温度升高，猜想 a 就成立。

猜想 b: AgCl 在水中的溶解度 $S(45^\circ\text{C}) > S(35^\circ\text{C}) > S(25^\circ\text{C})$ 。如果 AgCl 的溶解度随温度升高而增大，猜想 b 也成立。

④读取数据， A_1 、 A_2 、 A_3 分别为 25°C 、 35°C 、 45°C 时， AgCl 饱和溶液的电导率，但是不知道具体数据。

实验序号	试样	测试温度/ $^\circ\text{C}$	电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	I: 25°C 的 AgCl 饱和溶液	25	A_1
2	II: 35°C 的 AgCl 饱和溶液	35	A_2
3	III: 45°C 的 AgCl 饱和溶液	45	A_3

⑤数据分析、交流讨论，前面已经计算， 25°C 的 AgCl 饱和溶液中， $c(\text{Cl}^-) = 1.34 \text{ mol/L}$ 。

实验结果为 $A_3 > A_2 > A_1$ ，即温度越高，饱和溶液的电导率越大。该结论与猜想 a 的表述完全一致，因此猜想 a 正确。但是有两种可能：

情况 1: 温度越高， AgCl 的溶解度越大，同时同浓度下电导率也增大，两者效果相同，都导致电导率增大。

情况 2: 温度越高， AgCl 的溶解度越小，但是同浓度下电导率增大，且后者作用更明显，最终电导率增大。

如果是情况 2，则猜想 b 就不足以成立。理由是：有可能温度越高， AgCl 的溶解度越小，但是相同浓度下电导率随温度增高的幅度更大，因此测得的溶液的电导率增大。

⑥为验证猜想 b，即 AgCl 的溶解度 $S(45^\circ\text{C}) > S(35^\circ\text{C}) > S(25^\circ\text{C})$ 。可以将已经在较低温度 25°C 、 35°C 下饱和的 AgCl 溶液升温至同一温度，通过比较其电导率，比较其浓度的大小关系。

如果猜想 b 成立， $S(45^\circ\text{C}) > S(35^\circ\text{C}) > S(25^\circ\text{C})$ ，则 25°C 、 35°C 、

45 °C 下饱和溶液中 AgCl 的浓度依次升高, 在同一温度 45 °C 下, 电导率也依次增大, 应当为 $B_1 < B_2 < A_3$ 。

如果猜想 b 不成立, $S(45\text{ °C}) < S(35\text{ °C}) < S(25\text{ °C})$, 则 25 °C、35 °C、45 °C 温度下饱和溶液中 AgCl 的浓度依次降低, 在同一温度 45 °C 下, 实验 4 和 5 中过量的 AgCl 析出, 3 份样品的浓度相等, 电导率也相等, 应当为 $B_1 = B_2 = A_3$ 。

所填参数见下表:

实验序号	试样	测试温度/°C	电导率/ ($\mu\text{ S/cm}$)
4	I	45 °C	B_1
5	II	45 °C	B_2

也可以把 35 °C、45 °C 的试样 II、III 都降低到 25 °C, 但是由于已经明确了实验 4 是试样 I, 因此只能选择将试样 I 和 II 进行升温。

⑦根据上述分析, 猜想 b 成立的判断依据是 $B_1 < B_2 < A_3$ 。

第四章 元素周期律

元素周期律是一种规律。任何规律都可以分为两个层面：一是表面的变化规律，二是产生这种规律背后的原因。

元素周期律的表面规律就是随着原子序数的增加，元素的电子排布结构和化学性质发生周期性变化，主要的原子大小、非金属性和金属性、化合价等数据，分别沿横向的周期和纵向的族变化的规律，以及对角线规则。

元素周期律的表面规律主要与高中阶段重点学习的金属和非金属元素的知识相关联。将这些具体的信息串联起来的，就是元素周期律，因此借助周期律牢固记忆大量的知识点非常重要，同时也要能够运用周期律分析推理出没专门学过的元素的一些性质。

元素周期律的背后原理是构造原理，也就是电子排布的基本规律，主要包括各能层、能级所能容纳的最大电子数、电子填充各轨道的次序、稳定的电子构型等。

构造原理是从分子的结构层面分析判断分子的化学性质，以及化学反应原理的有关知识根本原理，是解题时进行分析推理的最主要的理论依据。

解决关于元素周期律的问题时，主要从表面的元素规律和背后的原理两方面入手。能直接用已学的知识解释的题目，直接填进去就可以。需要使用规律和原理分析推导的题目，需要根据已学的知识进行分析推理。

1. (2019 北京) 2019 年是元素周期表发表 150 周年，期间科学家为完善周期表做出了不懈努力。中国科学院院士张青莲教授曾主持测定了铟 ($_{49}\text{In}$) 等 9 种元素相对原子质量的新值，被采用为国际新标准。铟与铷 ($_{37}\text{Rb}$) 同周期。下列说法不正确的是

- A. In 是第五周期第 IIIA 族元素
B. $^{115}_{49}\text{In}$ 的中子数与电子数的差值为 17
C. 原子半径: $\text{In} > \text{Al}$
D. 碱性: $\text{In}(\text{OH})_3 > \text{RbOH}$

解析: 题干给出了铟 In 的原子序数, 即左下角的数字 49, 以及铷的原子序数 37, 还已知它们同周期, 可求得它们的原子序数相差 12。

逐个分析判断各选项:

选项 A, In 的原子序数是 49, 第一周期有 2 个元素, 第二周期和第三周期各 8 个元素, 累积 18 个元素。第四周期有 18 个元素, 累积 46 个元素。接下来为 47、48、49, 所以 In 是第五周期第 IIIA 族元素。正确, 排除。如果对周期表熟悉的话, 也可以背下来第三主族元素为硼铝镓铟铊。

选项 B, 根据原子符号 $^{115}_{49}\text{In}$, 该原子的质子数和电子数都是 49, 质量数是 115, 因此中子数是 $115 - 49 = 66$, 中子数与电子数的差值是 $66 - 49 = 17$ 。正确, 排除。

选项 C, 根据选项 A 中判断得到的 In 是第五周期第 IIIA 族元素, 与 Al 同主族。同一主族的元素, 原子序数越大 (位置越靠下), 原子半径越大。正确, 排除。

选项 D, 题干已知 In 与 Rb 是同周期元素, 且 In 的原子序数比 Rb 大, 所以 Rb 在左、In 在右。对于同一周期元素, 一般从左到右电负性 (得电子能力) 依次减小, 因此 In 的电负性应当小于 Rb, 则 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的碱性应当小于 RbOH 。错误, 备选。

本题选 D。

2. (2020 全国 I) 1934 年约里奥-居里夫妇在核反应中用 α 粒子 (即氦核 He) 轰击金属原子 ^w_ZX , 得到核素 $^{30}_{Z+2}\text{Y}$, 开创了人造放射性核素的先河: $^w_Z\text{X} + {}^4_2\text{He} \rightarrow ^{30}_{Z+2}\text{Y} + {}^1_0\text{n}$ 其中元素 X、Y 的最外层电子数之和

为 8。下列叙述正确的是 ()

- A. W_ZX 的相对原子质量为 26
- B. X、Y 均可形成三氯化物
- C. X 的原子半径小于 Y 的
- D. Y 仅有一种含氧酸

解析：本题考察核反应。严格归类的话，核反应属于物理反应，而不是化学反应。但核反应仍然遵循质量守恒和电荷守恒的规律，即：反应物的质子数和中子数之和应当等于产物的，反应物的总电荷数应当等于产物的。

观察反应方程式： ${}^W_ZX + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{30}_{Z+2}Y + {}^1_0n$

反应物的质量总数为 $W+4$ ，质子总数为 $Z+2$ ，总电荷数为 0。

产物的质量总数为 $30+1=31$ ，质子总数为 $Z+2+0=Z+2$ ，总电荷数也为 0。

根据质量相等可得： $W+4=31$ ，解得 $W=27$ 。

根据质子数相等求不出 Z 的值。

此外，根据 X 与 Y 的数据可知：Y 的质子数比 X 多 2，那么 Y 的电子数也比 X 多 2，那么很可能 Y 的最外层电子数也比 X 多 2。结合已知条件：X、Y 的最外层电子数之和为 8。设 X 的最外层电子数为 x ，则 Y 的最外层电子数为 $x+2$ ， $x+x+2=8$ ，解得 $x=3$ 。

X 的最外层电子数为 3，Y 的最外层电子数为 5，X 和 Y 可能分别为 B 和 N，也可能分别为 Al 和 P，还可能为 Ga 和 As 等。

此时需结合质量数判断，一般原子的中子数与质子数相差不会太大，由于 X 的质量数为 27，Y 的质量数为 30，应当为 Al 和 P。

下面逐个分析判断各选项。

选项 A，上面求得 $W=27$ ，错误，排除。

选项 B，Al 可形成 AlCl_3 ，P 可形成 PCl_3 和 PCl_5 。正确，备选。

选项 C，短周期的同一周期内，自左向右原子半径逐渐减小，Al

的半径显著大于P。错误，排除。

选项D，P的含氧酸有多种：磷酸 H_3PO_4 、亚磷酸 H_3PO_3 、次磷酸 H_3PO_2 、偏磷酸 HPO_3 等。错误，排除。

本题选B。

3. (2019 全国II) 今年是门捷列夫发现元素周期律 150 周年。下表是元素周期表的一部分，W、X、Y、Z为短周期主族元素，W与X的最高化合价之和为8。下列说法错误的是()

			W
	X	Y	Z

- A. 原子半径： $W < X$
- B. 常温常压下，Y单质为固态
- C. 气态氢化物热稳定性： $Z < W$
- D. X的最高价氧化物的水化物是强碱

解析：本题需推测元素的种类。W、X、Y、Z为短周期主族元素，范围已经大致确定。

W与X的最高化合价之和为8，最高化合价一般就是最外层电子数，W与X有1+7、2+6、3+5、4+4或颠倒顺序几种可能。

观察各元素的位置，W与Z同主族，W与X间隔了一个周期，所以X的最高化合价比W小2，所以X的最外层电子数为3，W为5。

又由于W在Z上方，所以W只能是N元素，Z是P元素，X是Al元素，Y是Si元素。下面逐个分析判断各选项：

选项A，根据元素周期律，短周期主族元素中，同周期元素越靠左半径越大，同主族元素越靠下半径越大，因此 $W < X$ 。正确，排除。

选项B，Y单质是单晶硅，是原子晶体，是固体。正确，排除。

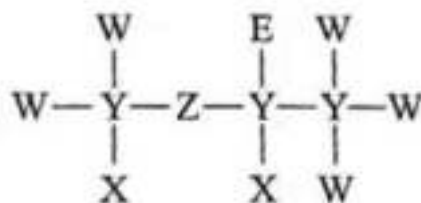
选项C，Z的气态氢化物为 PH_3 ，W的气态氢化物为 NH_3 。二者都

是共价化合物。 PH_3 分子中键长更长，共价键更弱，热稳定性更差。正确，排除。

选项 D, X 的最高价氧化物的水化物是 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 是两性氢氧化物, 不是强碱。错误, 备选。

本题选 D。

4. (2021 广东) 一种麻醉剂的分子结构式如图所示。其中, X 的原子核只有 1 个质子; 元素 Y、Z、W 原子序数依次增大, 且均位于 X 的下一周期; 元素 E 的原子比 W 多 8 个电子。下列说法不正确的是()



- A. XEZ_4 是一种强酸
- B. 非金属性: $\text{W} > \text{Z} > \text{X}$
- C. 原子半径: $\text{Y} > \text{W} > \text{E}$
- D. ZW_2 中, Z 的化合价为 +2 价

解析: 已知题图是一种麻醉剂的分子结构, 图中表示出了各原子间的成键方式, 根据每个原子形成的化学键的数目, 可以大致推断出其最外层电子数。位于末端只形成一个化学键的原子很可能是氢或者卤素。

已知 X 的原子核只有 1 个质子, 因此 X 是氢 H。

Y、Z、W 原子序数依次增大, 且均位于 X 的下一周期, 即第二周期。第二周期元素比较简单, 通常形成的化学键数目等于最外层电子数或者 8-最外层电子数。

Y 都形成 4 个化学键, 可能是碳 C。

Z 形成 2 个化学键且序数比 Y 大, 可能是氧 O。

W 也在第二周期且序数比 Z 大，通常不考虑稀有气体元素，只能是氟 F。

E 比 W 多 8 个电子，是氯 Cl。

逐个分析判断各选项：

选项 A， XEZ_4 是 HClO_4 ，是一种强酸。正确，排除。

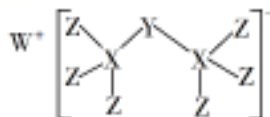
选项 B，W、Z、X 分别为 F、O、H：非金属顺序为 $\text{W} > \text{Z} > \text{X}$ 。正确，排除。

选项 C，Y、X、E 分别为 C、F、Cl，其中 Cl 在第三周期，F 在第二周期，因此 Cl 的半径比 F 大， $\text{W} > \text{E}$ 错误，备选。

选项 D， ZW_2 是 OF_2 ，F 的非金属性比 O 强，因此 F 是 -1 价，Z 的 O 为 +2 价。正确，排除。

本题选 C。

5. (2019 全国 I) 科学家合成出了一种新化合物 (如图所示)，其中 W、X、Y、Z 为同一短周期元素，Z 核外最外层电子数是 X 核外电子数的一半。下列叙述正确的是 ()



- A. WZ 的水溶液呈碱性
- B. 元素非金属性的顺序为 $\text{X} > \text{Y} > \text{Z}$
- C. Y 的最高价氧化物的水化物是中强酸
- D. 该新化合物中 Y 不满足 8 电子稳定结构

解析：题干已知合成了一种新化合物，且 W、X、Y、Z 都是同一短周期元素，预计需要这 4 种元素。

由于 W、X、Y、Z 都是同一短周期元素，所以不可能是只有 2 个元素第一周期的元素，只可能同为第二周期或同为第三周期的元素。

已知 Z 核外最外层电子数是 X 核外电子数的一半，把这条信息转

化为数字和代数。设Z的最外层电子数为 z ，X的最外层电子数为 x 。若它们都是第二周期元素，则有 $2+x=2z$ 。若它们都是第三周期元素，则有 $2+8+x=2z$ 。这两组数量关系留存备用。

观察化合物的结构：W以 W^+ 离子的形式存在，表明W可带一个正电荷，因此W的最外层电子数为1，是第IA族元素。

中括号里，每个Z都只形成一个化学键，因此Z很可能是第VIIA族元素，可得Z的最外层电子数 $z=7$ 。

若它们都是第二周期元素，将 $z=7$ 代入 $2+x=2z$ ，解得 $x=12$ ，不合理，排除该情况。

若它们都是第三周期元素，将 $z=7$ 代入 $2+8+x=2z$ ，解得 $x=4$ ，合理。因此它们都是第三周期元素，W是Na元素，Z是Cl元素，X的核外电子数为14，是Si元素。

最后还有Y，根据分子的结构，Y形成两个共价键，但整个中括号中带有1个负电荷。Y左右两边是对称结构，各有1个X和3个Z，如果负电荷在X和Z上，则两边结构无法对称，所以负电荷极可能在Y上。

先假设默认Y达到8个价电子的稳定结构，Y形成2个共价键，表明具有2个单电子；Y带1个负电荷，表明具有1个单电子（与吸收来的1个电子配对）；Y很可能还有一对孤对电子，表明还具有2个电子。综上，Y共有 $2+1+2=5$ 个最外层电子，因此Y应当是P元素。

由于Y是阴离子的中心原子，因此Y有空轨道的可能性很小。若Y真的有空轨道，最外层电子数为 $2+1=3$ ，是Al元素，但可能性极小，

综上，最可能的情况为：W是Na，X是Si，Y是P，Z是Cl。

可能性极小的备选方案为：W是Na，X是Si，Y是Al，Z是Cl。

逐个分析判断各选项：

选项A，WZ是NaCl，是不水解的正盐，显中性。错误，排除。

选项B， $X>Y>Z$ 等价于 $Si>P>Si$ ，非金属性的顺序反了。错误，

排除。

选项 C, Y 的最高价氧化物的水化物是 H_3PO_4 , 磷酸是中强酸。正确, 备选。

选项 D, Y 是 P, 满足 8 电子稳定结构。错误, 排除。

本题选 C。

6. (2022 全国甲) Q、X、Y、Z 是原子序数依次增大的短周期主族元素, 其最外层电子数之和为 19。Q 与 X、Y、Z 位于不同周期, X、Y 相邻, Y 原子最外层电子数是 Q 原子内层电子数的 2 倍。下列说法正确的是 ()

A. 非金属性: $X > Q$

B. 单质的熔点: $X > Y$

C. 简单氢化物的沸点: $Z > Q$

D. 最高价含氧酸的酸性: $Z > Y$

解析: Q、X、Y、Z 是原子序数依次增大的短周期主族元素, 则它们都是前三周期的元素。

最外层电子数之和为 19, 暂时无法利用该数据。

Q 与 X、Y、Z 位于不同周期, Q 可能在第一或第二周期, 由于 Q 的序数最小, 因此在第一周期的可能性稍大。

没有明确 X、Y、Z 是否在同一周期, 有可能在同一周期, 也可能不在。为了方便, 先按照在同一周期讨论, 后讨论不在同一周期的情况。

X、Y 相邻, 由于 X 和 Y 在中间, 所以左右相邻的可能性比较大, 先按照左右相邻分析, 稍后再分析上下相邻。设 X 的最外层电子数为 x , 则 Y 的最外层电子数为 $x+1$ 。

Y 原子最外层电子数是 Q 原子内层电子数的 2 倍。如果 Q 在第一周期, 则内层电子数为 0, Y 原子最外层电子数为 $2 \times 0 = 0$, 显然不可

能。因此Q在第二周期，内层电子数为2，于是Y原子最外层电子数为 $2 \times 2 = 4$ ，且Y只能在第三周期，因此Y是硅Si，相应的X是铝Al。

Z的原子序数比Si大，且是短周期的主族元素，只可能是磷P、硫S、氯Cl。

X的最外层电子数为3，Y的最外层电子数为4，Z的最外层电子数可能是5、6、7。此时可使用条件“最外层电子数之和为19”，三种情况下Q的最外层电子数分别为 $19 - 3 - 4 - 5 = 7$ 、 $19 - 3 - 4 - 6 = 6$ 、 $19 - 3 - 4 - 7 = 5$ ，相应的Q分别为氟F、氧O、氮N。

综上，Q、X、Y、Z可能分别为：

情况一：F、Al、Si、P；

情况二：O、Al、Si、S；

情况三：N、Al、Si、Cl；

逐个分析判断各选项：

选项A，X是Al，Q可能是F、O、N，三种情况下都是非金属性： $X < Q$ 。错误，排除。

选项B，X是Al，Y是Si，Al单质是金属晶体，Si单质是原子晶体，原子晶体的熔点远高于金属晶体。错误，排除。

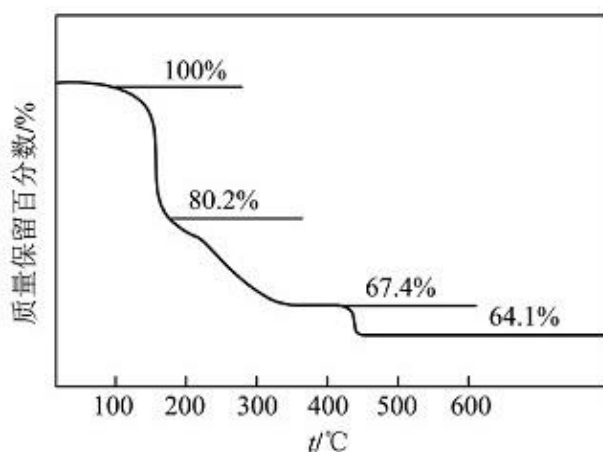
选项C，Z和Q可能是P和F、S和O、Cl和N，简单氢化物分别是 PH_3 和HF、 H_2S 和 H_2O 、HCl和 NH_3 ，其中第二组 H_2S 常温常压下是气体， H_2O 是液体，前者的沸点低于后者。错误，排除。

选项D，Z可能是P、S、Cl，最高价含氧酸分别为 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HClO_4 ，分别是中强酸、强酸、强酸。X是Al，最高价含氧酸是 HAlO_2 ，是很弱的弱酸。正确，备选。

本题选D。

对于有多种可能的情况，需要将每种情况都专门考虑。并注意辨别“一定”“可能”等不同判断词语。如果没有明确“一定”还是“可能”，只给出关系式，通常按照“一定”处理，需满足所有可能的情况。

7. (2022 全国乙) 化合物 ($YW_4X_5Z_8 \cdot 4W_2Z$) 可用于电讯器材、高级玻璃的制造。W、X、Y、Z 为短周期元素，原子序数依次增加，且加和为 21。YZ₂ 分子的总电子数为奇数，常温下为气体。该化合物的热重曲线如图所示，在 200 °C 以下热分解时无刺激性气体逸出。下列叙述正确的是 ()



- A. W、X、Y、Z 的单质常温下均为气体
- B. 最高价氧化物的水化物的酸性：Y < X
- C. 100 ~ 200 °C 阶段热分解失去 4 个 W₂Z
- D. 500 °C 热分解后生成固体化合物 X₂Z₃

解析：已知 $YW_4X_5Z_8 \cdot 4W_2Z$ 可用于电讯器材，通常分子式中间带点“.”的，点后面多是 H₂O，也有极小的可能是 NH₃ 等溶剂小分子。由于系数为 W₂Z，因此很可能就是 H₂O，即 W 是氢 H，Z 是氧 O。

点前面的 $YW_4X_5Z_8$ 就是 YH₄X₅O₈，YH₄ 又很可能是 NH₄，X₅O₈ 则带一个负电荷，按照 O 为 -2 价，设 X 的化合价为 x，则有 $5x + 8 \times (-2) = -1$ ，解得 $x = 3$ ，即 X 为 +3 价，可能是 P 或同族其他元素，也可能是 Al 或同族其他元素。

以上是仅仅根据分子式这一条信息分析推断出的内容，接下来看其他信息。

W、X、Y、Z 为短周期元素，限定了各元素的范围，W 是 H，Z 是 O 应当没问题，先代进去，分别为 H、X、Y、O。

原子序数依次增加,那么Y是N的可能性极大,X只能是Al上面的B元素。即W、X、Y、Z分别为H、B、N、O。

它们的原子序数加和为21,验证一下: $1+5+7+8=21$,符合。

YZ_2 分子的总电子数为奇数, YZ_2 是 NO_2 ,总电子数为 $7+8\times 2=23$,是奇数,也符合。 NO_2 常温下为气体,仍符合。因此 $YW_4X_5Z_8\cdot 4W_2Z$ 的分子式是 $NH_4B_5O_8\cdot 4H_2O$,分子量为273。

题图为 NO_2 的热重曲线。就算不知道什么叫作“热重曲线”,根据横坐标温度和纵坐标“质量保留百分数”,可以推断可能是剩余重量百分比与温度的关系。

NO_2 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下热分解时无刺激性气体逸出, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始质量保留百分数开始减小,可能表明开始分解。

逐个分析判断各选项:

选项A,H、N、O的单质常温下为气体,B的单质时固体。错误,排除。

选项B,Y和X最高价氧化物的水化物分别为 HNO_3 和 H_3BO_3 , HNO_3 是强酸, H_3BO_3 是很弱的弱酸,酸性应为 $Y>X$ 。错误,排除。

选项C, $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 阶段, $NH_4B_5O_8\cdot 4H_2O$ 热分解后剩余80.2%的质量,失去19.8%的质量, $273\times 19.8\%=54$,4个 H_2O 的分子量是72,失去的不是4个 W_2Z 的质量。错误,排除。

选项D, X_2Z_3 即 B_2O_3 , $NH_4B_5O_8\cdot 4H_2O$ 中含有5个B,若分解生成 B_2O_3 ,则可生成2.5个 B_2O_3 , B_2O_3 的分子量为70,2.5个 B_2O_3 的分子量为 $70\times 2.5=175$, $175\div 273=0.641$ 。正确,备选。

需注意,物质的分解要从分解反应的化学反应方程式的角度,按照各物质的系数比例进行计算,不能只是单纯比较分子量的大小。

本题选D。

8. (2020 浙江) (1) 气态氢化物热稳定性 HF 大于 HCl 的主要原因是_____。

(2) CaCN_2 是离子化合物, 各原子均满足 8 电子稳定结构, CaCN_2 的电子式是_____。

(3) 常温下, 在水中的溶解度乙醇大于氯乙烷, 原因是_____。

解析: 本题考察化学键的性质、记法等基础知识。逐个分析解决各小问:

(1) 由于 HF 和 HCl 都是简单的双原子分子, 因此分子性质的差异主要由化学键的性质决定。

F 与 Cl 是同主族元素, F 原子的半径小于 Cl 原子, H-F 键的键长小于 H-Cl 键, H-F 键的键能大于 H-Cl 键, 因此热稳定性 HF 大于 HCl。

(2) 已经明确 CaCN_2 是离子化合物, Ca 的电子式很好写, 失去全部 2 个价电子, 记为 Ca^{2+} 即可。

根据电荷守恒, CN_2 带 2 个负电荷, 应为 CN_2^{2-} , 它与 CO_2 是等电子体, 因此电子式和空间结构都与 CO_2 相同, 为两个双键 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$, 写

成电子式为: $\left[\ddot{\text{N}}::\text{C}::\ddot{\text{N}} \right]^{2-}$

写在一起为: $\text{Ca}^{2+} \left[\ddot{\text{N}}::\text{C}::\ddot{\text{N}} \right]^{2-}$

(3) 乙醇与氯乙烷都是乙烷中的一个氢原子被电负性较大的原子或原子团取代, 溶解性应当相似。导致溶解性有差异的原因为: 乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的羟基可与 H_2O 形成氢键, 使得溶解度大大增加而氯乙烷不能形成氢键。

9. (2019 海南) 自门捷列夫发现元素周期律以来, 人类对自然的认识程度逐步加强, 元素周期表中的成员数目不断增加。回答下列问题:

(1) 2016 年 IUPAC 确认了四种新元素, 其中一种为 Mc, 中文名为“镆”。元素 Mc 可由反应 ${}_{95}^{243}\text{Am} + {}_{20}^{48}\text{Ca} \rightarrow {}^{288}\text{Mc} + 3{}_0^1\text{n}$ 得到。该元素的质子数_____为, ${}^{287}\text{Mc}$ 与 ${}^{288}\text{Mc}$ 互为_____。

(2) Mc 位于元素周期表中第 VA 族, 同族元素 N 的一种氢化物为 NH_2NH_2 , 写出该化合物分子的电子式_____。该分子内存在的共价键类型有_____。

(3) 该族中的另一元素 P 能呈现多种化合价, 其中 +3 价氧化物的分子式为_____, +5 价简单含氧酸的分子式为_____。

解析: 题干都是科普历史知识, 没有什么信息, 直接分析解答各小问。

(1) 已知 Mc 可由反应 ${}_{95}^{243}\text{Am} + {}_{20}^{48}\text{Ca} \rightarrow {}^{288}\text{Mc} + 3{}_0^1\text{n}$ 得到, 核反应方程式需遵循质子数守恒和质量数守恒, 也就是左下角的角标和左上角的角标分别守恒, 可求得 Mc 的质子数为 $95 + 20 - 3 \times 0 = 115$ 。

${}^{287}\text{Mc}$ 与 ${}^{288}\text{Mc}$ 的元素符号相同, 是同一化学元素, 但是质量数不同, 因此互为同位素。

(2) 已知 Mc 位于元素周期表中第 VA 族, 同族元素 N 的一种氢化物为 NH_2NH_2 , 需写出该化合物分子的电子式。

N 有 5 个价电子, 可形成 3 个共价键, 另有 1 对孤对电子。H 可形成 1 个共价键。根据分子式 NH_2NH_2 , 每个 N 与 2 个 H 和另一个 N 成键,

刚好是 3 个共价键, 电子式为 (注意不要遗漏孤对电子): $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H} : \text{N} : \text{N} : \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \end{array}$

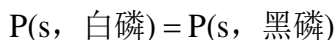
该分子内存在的共价键类型有极性键 (N—N) 和非极性键 (N—H)。

(3) 该族中的另一元素 P 能呈现多种化合价, 其中 +3 价氧化物就是三氧化二磷, 分子式为 P_2O_3 , +5 价简单含氧酸就是磷酸, 分子式为 H_3PO_4 。

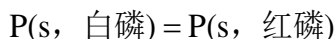
10. (2019 天津) 氮、磷、砷 As、锑 (Sb)、铋 (Bi)、镆、(Mc) 为元素周期表中原子序数依次增大的同族元素。回答下列问题:

(1) 砷在元素周期表中的位置_____。 ${}_{115}^{288}\text{Mc}$ 的中子数为_____。

已知:



$$\Delta H = -39.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$



$$\Delta H = -17.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

由此推知, 其中最稳定的磷单质是_____。

(2) 氮和磷氢化物的性质比较:

热稳定性: NH_3 PH_3 (填“>”或“<”)。

沸点: N_2H_4 P_2H_4 (填“>”或“<”), 判断依据是_____。

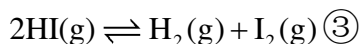
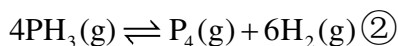
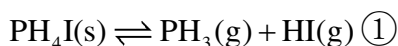
(3) PH_3 和 NH_3 与卤化氢的反应相似, 产物的结构和性质也相似。

下列对 PH_3 与 HI 反应产物的推断正确的是_____ (填序号)。

- a. 不能与 NaOH 反应
- b. 含离子键、共价键
- c. 能与水反应

(4) SbCl_3 能发生较强烈的水解, 生成难溶的 SbOCl , 写出该反应的化学方程式。因此, 配置 SbCl_3 溶液应注意。

(5) 在 1L 真空密闭容器中加入 $a \text{ mol PH}_4$ 固体, $t^\circ\text{C}$ 时发生如下反应:



达平衡时, 体系中 $n(\text{HI}) = b \text{ mol}$, $n(\text{I}_2) = c \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = d \text{ mol}$, 则 $t^\circ\text{C}$ 时反应①的平衡常数 K 值为 (用字母表示)。

解析：已知氮、磷、砷 As、锑 (Sb)、铋 (Bi)、镆、(Mc) 为元素周期表中原子序数依次增大的同族元素。

(1) 砷与氮同主族，在第 VA 组。砷在磷的下面，在第四周期。综上，元素周期表中的位置是第四周期第 VA 族。

${}_{115}^{288}\text{Mc}$ 的中子数为 $288-115=173$ 。

能量越低物质越稳定，物质互相转化时，放热反应的产物比吸热反应的产物更稳定。

白磷生成黑磷时放热，因此黑磷比白磷稳定。

白磷生成红磷时也放热，因此红磷比白磷稳定。

由白磷生成黑磷释放的能量比由白磷生成红磷释放的能量多，因此黑磷比红磷稳定。也可以将两个热化学方程式相减，得到红磷生成黑磷是放热反应。

由此推知，其中最稳定的磷单质是黑磷。

(2) 比较氮和磷氢化物的性质，由于氮的半径比磷大，且非金属性更强，共价键更稳定，因此热稳定性为 $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$ 。

N_2H_4 可形成分子间氢键，导致沸点显著升高，因此 $\text{N}_2\text{H}_4 > \text{P}_2\text{H}_4$ 。

(3) PH_3 和 NH_3 与卤化氢的反应相似，产物的结构和性质也相似。

NH_3 与 HI 的反应为： $\text{NH}_3 + \text{HI} = \text{NH}_4\text{I}$ ，则 PH_3 与 HI 反应的产物可能是 PH_4I ，结构性质应当类似，以 PH_4^+ 和 I^- 形式存在的离子化合物，相应的反应和性质也都可以参照 NH_4I 类比。

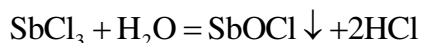
a. NH_4I 可与 NaOH 反应生成弱碱 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， PH_4^+ 应当也可以与 NaOH 反应生成更弱的碱 $\text{PH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。错误，排除。

b. PH_4^+ 内存在共价键 $\text{P}-\text{H}$ ， PH_4^+ 与 I^- 之间存在离子键。正确，备选。

c. PH_4^+ 可能与水发生水解生成弱碱 $\text{PH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。正确，备选。

推断正确的是 bc。

(4) SbCl_3 发生较强烈的水解, 生成难溶的 SbOCl 。比较反应物和产物的分子式, 两个 Cl 被替换成一个 O 。由于是水解, 这一个 O 应当来自 H_2O , 剩余的两个 H 恰好与被替换的两个 Cl 生成两个 HCl 。需注意 SbOCl 是难溶物, 需要添加沉淀符号。化学反应方程式为:



由于 SbCl_3 发生强烈水解生成酸, 为防止其水解, 配制时应当添加足量盐酸, 令溶液显酸性。

(5) 3 个反应可以分为两个阶段:

第一阶段是 PH_4I 的分解, 生成 PH_3 和 HI 。

第二阶段是上一阶段生成的 PH_3 和 HI 分别分解。

根据反应方程式, 反应①的平衡常数的表达式为 $K = c(\text{PH}_3)c(\text{HI})$ 。

由于已知 $n(\text{HI}) = b \text{ mol}$, 则 $c(\text{HI}) = \frac{n(\text{HI})}{V} = \frac{b}{1} = b$, 还需求得 $c(\text{PH}_3)$, 即需求得 $n(\text{PH}_3)$ 。

设反应①进行了 $x \text{ mol}$, 生成了 $x \text{ mol PH}_3$ 和 $x \text{ mol HI}$, 剩余 $a - x \text{ mol PH}_4\text{I}$ 。但由于 PH_4I 是固体, 所以对平衡无影响。

设反应②进行了 $y \text{ mol}$, 消耗 $4y \text{ mol}$ 上一步生成的 PH_3 , 剩余 $x - 4y \text{ mol PH}_3$, 生成了 $y \text{ mol P}_4$ 和 $6y \text{ mol H}_2$ 。

设反应③进行了 $z \text{ mol}$, 消耗 $2z \text{ mol}$ 第一步生成的 HI , 剩余 $x - 2z \text{ mol HI}$, 生成了 $z \text{ mol H}_2$ 和 $z \text{ mol I}_2$ 。

H_2 的总物质的量为 $6y + z \text{ mol}$ 。

将上述数据与题目已知的 $n(\text{HI}) = b \text{ mol}$, $n(\text{I}_2) = c \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = d \text{ mol}$ 对应起来, 得到三元一次方程组:

$$\begin{cases} x - 2z = b \\ z = c \\ 6y + z = d \end{cases}$$

要求的 $n(\text{PH}_3)$ 是 $x - 4y \text{ mol}$ 。

将 $z=c$ 代入 $x-2z=b$ 得: $x=b+2c$

将 $z=c$ 代入 $6y+z=d$ 得: $y=\frac{d-c}{6}$

$$n(\text{PH}_3)=x-4y=b+2c-4\times\frac{d-c}{6}=b+\frac{8}{3}c-\frac{2}{3}d$$

$$c(\text{PH}_3)=\frac{n(\text{PH}_3)}{V}=b+\frac{8}{3}c-\frac{2}{3}d$$

$$\text{则 } K=c(\text{PH}_3)c(\text{HI})=(b+\frac{8}{3}c-\frac{2}{3}d)b$$

第五章 化学反应的能量变化

化学反应的能量变化主要包含两方面：反应前后吸收或释放的能量，即化学反应的热效应；以及活化能等反应过程中的能量变化，主要涉及过渡态理论。

对于化学反应的热效应的题目，主要根据反应热、化学键的键能、标准生成焓、标准燃烧焓等的定义，以及盖斯定律进行计算即可，大部分题目都是将方程式和反应热一起来回加减凑出想要的形式。需特别注意能量的正负号与吸放热之间的对应关系，以及热化学方程式中需要标明各物质的存在状态。

对于反应过程中的能量变化的题目，需要根据活化能的定义和能量-反应进程曲线，准确地识别出过渡态、中间产物、是否使用催化剂等信息，进行分析推理。另外，还有一些题目会给出分子的模型，要求理解并分析反应的过程，需要能根据模型示意图联想出反应的具体过程，这项能力在学习完有机化学部分后会更加熟练。

化学反应的热效应与反应速率、反应平衡等化学反应原理的其他方面都有非常紧密的联系，除了只考察热效应的题目外，一些综合性很强的题目也会涉及到反应的能量变化，通常需要根据有效碰撞理论和过渡态理论的原始模型进行分析推理。

1. (2019 江苏) 氢气与氧气生成水的反应是氢能源应用的重要途径。下列有关说法正确的是 ()

A. 一定温度下，反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 能自发进行，该反应的 $\Delta H < 0$

B. 氢氧燃料电池的负极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

C. 常温常压下，氢氧燃料电池放电过程中消耗 11.2 L H_2 ，转移电子的数目为 6.02×10^{23}

D. 反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 ΔH 可通过下式估算: $\Delta H =$ 反应中形成新共价键的键能之和 - 反应中断裂旧共价键的键能之和

解析: H_2 与 O_2 反应生成 H_2O 可释放大能量, 既可以剧烈燃烧的形式进行, 也可以电池反应进行。逐个分析判断各选项。

选项 A, 反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 可自发进行, 并放出大量的热, 则有 $\Delta H < 0$ 。若点燃可迅速进行, 若不点燃在常温下进行得极其缓慢, 反应能否自发进行与速率快慢是两个相互独立的性质。正确, 备选。

选项 B, 原电池的负极为氧化反应, 选项中反应为还原反应。错误, 排除。

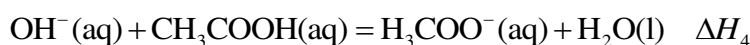
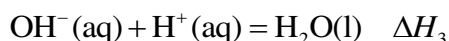
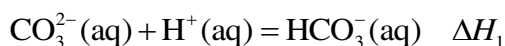
选项 C, 根据气体摩尔体积, 标准状况(273°C 101kPa)下 11.2L H_2 的物质的量为 0.5mol , 每个 H_2 被氧化转移 2 个电子, 消耗 0.5mol H_2 转移 1mol 电子, 数目为 N_A 。

但在常温常压 (298°C 101kPa) 下, 11.2L H_2 的物质的量小于 0.5mol , 转移的电子数目也小于 N_A 。错误, 排除。

选项 D, 反应的能量变化 = 断裂旧化学键吸收的能量 - 新生成的化学键所释放的能量。若断裂旧键吸收的能量比形成新键释放的能量多, 则 $\Delta H > 0$, 反之则 $\Delta H < 0$ 。选项中的表述刚好相反。错误, 排除。

本题选 A。

2. (2020 浙江) 关于下列 ΔH 的判断正确的是 ()



A. $\Delta H_1 < 0$ $\Delta H_2 < 0$

B. $\Delta H_1 < \Delta H_2$

$$C. \Delta H_3 < 0 \quad \Delta H_4 > 0$$

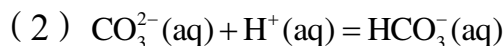
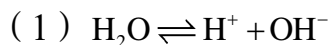
$$D. \Delta H_3 > \Delta H_4$$

解析：本题考察化学反应的热效应。一般反应能自行进行得越彻底，反应释放的热量越多。先逐个分析各反应：

$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) = \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 是碳酸根离子与 H^+ 结合的反应，极易进行，反应放热应当比较多，因此 $\Delta H_1 < 0$ 且 ΔH_1 很小（绝对值很大）。

$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ 是碳酸根离子的水解反应，其逆反应为碳酸氢根与碱的中和。逆反应能自发进行，正反应不能自发进行，因此正反应吸热， $\Delta H_2 > 0$ 。

该反应也可看作两步反应：

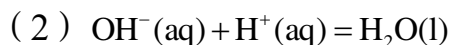
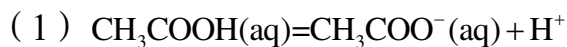


第一步电离反应是吸热反应，第二步就是第一个反应。

$\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 酸碱中和是放热反应，且放出大量热量，因此 $\Delta H_3 < 0$ 且 ΔH_3 很小（绝对值很大）。

$\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 是醋酸与碱的中和，也是放热反应，但放热比直接酸碱中和小，因此 $\Delta H_4 < 0$ 且 $\Delta H_3 < \Delta H_4$ 。

该反应也可看作两步反应：



第一步弱酸电离为吸热反应，第二步就是第三个反应，所以第四个反应释放的热量比第三个少。

逐个分析判断各选项：

选项 A，第二个反应是吸热反应，应当 $\Delta H_2 > 0$ 。错误，排除。

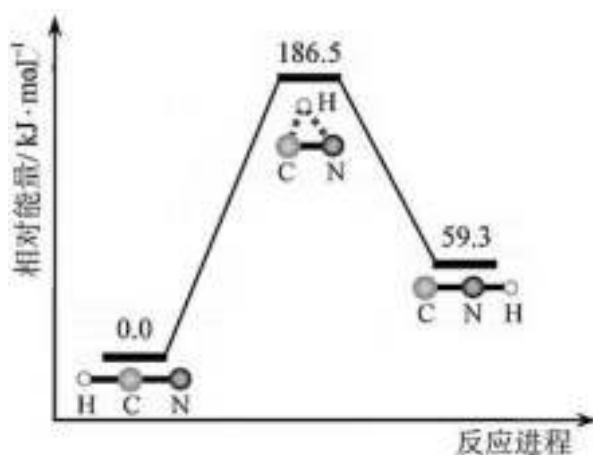
选项 B，第一个反应放热 $\Delta H_1 < 0$ ，第二个反应吸热 $\Delta H_2 > 0$ ，因此 $\Delta H_1 < \Delta H_2$ 。正确，备选。

选项 C，第四个反应是放热反应，应当 $\Delta H_4 < 0$ 。错误，排除。

选项 D，氢离子与氢氧根离子中和放出的热量大于弱酸与碱中和放出的热量，应当 $\Delta H_3 < \Delta H_4$ 。错误，排除。

本题选 B。

3. (2020 天津) 理论研究表明，在 101 kPa 和 298 K 下， $\text{HCN}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNC}(\text{g})$ 异构化反应过程的能量变化如图所示。下列说法错误的是 ()



- A. HCN 比 HNC 稳定
- B. 该异构化反应的 $\Delta H = +59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- C. 正反应的活化能大于逆反应的活化能
- D. 使用催化剂，可以改变反应的反应热

解析：已知题图表示反应 $\text{HCN}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNC}(\text{g})$ 的能量变化，示意图的横坐标是反应进程，纵坐标是相对能量。图像是一个小山丘，且分别标出了每个阶段的分子结构。

反应物是 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ，相对能量为 0。中间的高峰处形成一个三角形，相对能量为 186.5，可能是过渡态。最右边是 $\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$ ，相对能量为 59.3。反应前后分子的能量升高，表明产物不如反应物稳定。

逐个分析判断各选项：

选项 A，根据图中的相对能量，HCN 的能量比 HNC 低，因此更加

稳定。正确，排除。

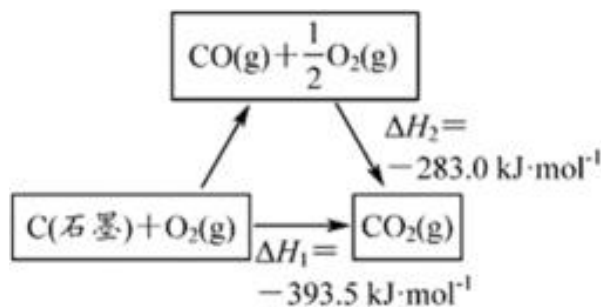
选项 B，反应前后系统的能量又 0 变化为 $59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，该反应的能量变化为 $\Delta H = 59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。正确，排除。

选项 C，正反应的活化能为 $186.5 - 0 = 186.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ ，逆反应的活化能为 $186.5 - 59.3 = 127.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。正反应的活化能大于逆反应的活化能。正确，排除。

选项 D，反应热只与产物的终末状态与反应物的起始状态之差有关，与具体反应过程无关，催化剂部改变反应的反应热。错误，备选。

本题选 D。

4. (2020 北京) 依据图示关系，下列说法不正确的是 ()



A. 石墨燃烧是放热反应

B. 1 mol C(石墨) 和 1 mol CO 分别在足量 O_2 中燃烧，全部转化为 CO_2 ，前者放热多

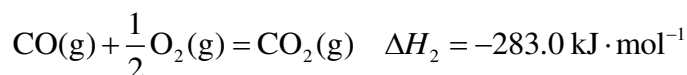
C. $\text{C(石墨)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$

D. 化学反应的 ΔH ，只与反应体系的始态和终态有关，与反应途径无关

解析：本题考察化学反应的能量变化。

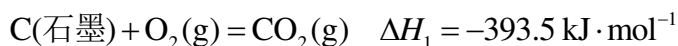
题干的图中有三组物质，相互之间有箭头和 ΔH ，可拆分为三个热化学反应方程式。

从正上生成右下的方程为：



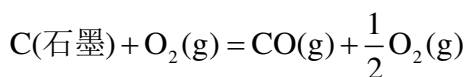
这是CO燃烧的反应。

从左下生成右下的方程为：

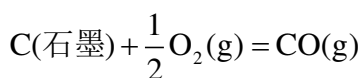


这是石墨燃烧的反应。

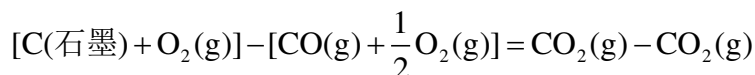
从左下生成正上的方程为：



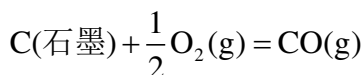
等式两边同时减去 $\frac{1}{2} \text{O}_2$ 得：



这是石墨不完全燃烧的反应。虽然图中没给出 ΔH 的数值，但可使用盖斯定律通过另外两个反应热求得，用第二个反应的左右两边减去第一个反应的左右两边即可：



移项、合并同类项得：



也可以根据所给的示意图，从左下到正上，等价于先顺着箭头从左下向右下，再按照箭头反方向从右下到正上。

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

逐个分析判断各选项：

选项 A，示意图中从左下到右下表示的是石墨燃烧的反应， $\Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，是放热反应。根据常识判断也可知石墨燃烧是放热反应。正确，排除。

选项 B，1 mol 石墨完全燃烧释放的热量为 $\Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，1 mol CO 完全燃烧释放的热量为 $\Delta H_2 = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，前者放热更多。正确，排除。

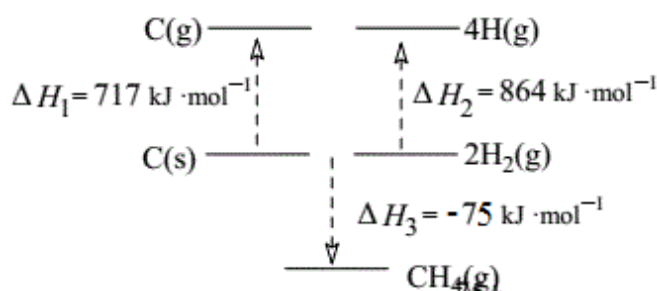
选项 C, $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 表示的是 $\text{C(石墨)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的反应热。

选项中的反应 $\text{C(石墨)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$, 可用 $\text{C(石墨)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 减去 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 得到。因此 $\Delta H = \Delta H_3 - \Delta H_2 = (\Delta H_1 - \Delta H_2) - \Delta H_2 = \Delta H_1 - 2\Delta H_2$ 。错误, 备选。

选项 D, 焓是系统的状态函数, 只与系统的状态有关。焓变只与反应系统的始态和终态有关。这是状态函数的基本概念。正确, 排除。

本题选 C。

5. (2019 海南) 根据图中的能量关系, 可求得 C-H 的键能为 ()



- A. $414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- B. $377 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- C. $235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D. $197 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解析: 图中有一些横的实线和带箭头的竖的虚线。横向旁边有物质和状态, 虚线旁边有能量, 很可能表示从一种物质转化为另一种物质的能量变化, 可以写出三个热化学方程式:

上左: $\text{C(s)} = \text{C(g)} \quad \Delta H_1 = 717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

表示 1 mol 固体 C 变成 1 mol 气体 C 需吸收 717 kJ 能量。

上右: $2\text{H}_2(\text{g}) = 4\text{H(g)} \quad \Delta H_1 = 864 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

表示 2 mol 氢气分解成 4 mol 气态氢原子需吸收 864 kJ 能量。

下方: $\text{C(s)} + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

表示 1 mol 气体 C 与 2 mol 氢气化合生成 1 mol 甲烷气体，可释放 75 kJ 能量。

题目求 C-H 键的键能，应该是要使用上面三个反应的数据进行计算。现在从化学键断裂和生成的角度，重新分析上面三个反应。

上左：C(s) = C(g) $\Delta H_1 = 717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

固态的 C 原子变成气态的 C 原子所需要的能量。

上右：2H₂(g) = 4H(g) $\Delta H_1 = 864 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

氢气分子内的 H-H 键断裂，生成气态 H 原子。由于 H₂ 的系数是 2，该反应的能量可看作二倍的 H-H 键的键能，即 $\Delta H_2 = 2q(\text{H-H})$ 。

下方：C(s) + 2H₂(g) = CH₄(g) $\Delta H_3 = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

注意！该反应中的 C 原子是固态，而键能是气态单原子之间成键的能量，因此需要先将固态的 C 转化成气态的 C。用该反应减去第一个反应得：C(g) + 2H₂(g) = CH₄(g) $\Delta H_4 = \Delta H_3 - \Delta H_1$ 。

该反应表示断裂 2 个 H-H 键，生成 4 个 C-H 键的能量变化，即 $\Delta H_4 = 2q(\text{H-H}) - 4q(\text{C-H})$ 。

其中 $2q(\text{H-H}) = \Delta H_2$

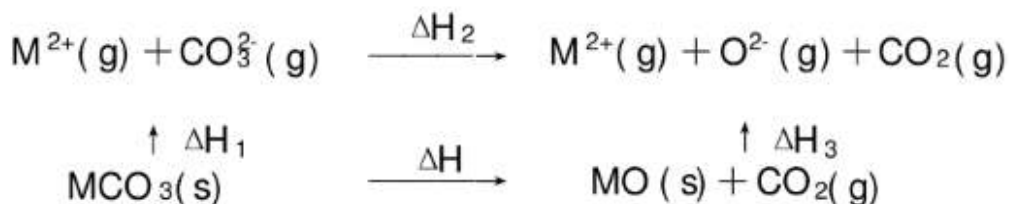
代入得： $\Delta H_3 - \Delta H_1 = \Delta H_2 - 4q(\text{C-H})$

化简得 $q(\text{C-H}) = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3}{4}$

代入相应的数值得： $q(\text{C-H}) = \frac{864 + 717 - (-75)}{4} = 414 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。

本题选 A。

6. (2019 浙江) MgCO₃ 和 CaCO₃ 的能量关系如图所示 (M = Ca、Mg)：

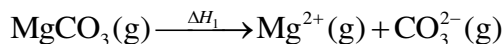


已知：离子电荷相同时，半径越小，离子键越强。下列说法不正确的是（ ）

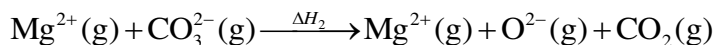
- A. $\Delta H_1(\text{MgCO}_3) > \Delta H_1(\text{CaCO}_3) > 0$
 B. $\Delta H_2(\text{MgCO}_3) = \Delta H_2(\text{CaCO}_3) > 0$
 C. $\Delta H_1(\text{CaCO}_3) - \Delta H_1(\text{MgCO}_3) = \Delta H_3(\text{CaO}) - \Delta H_3(\text{MgO})$
 D. 对于 MgCO_3 和 CaCO_3 ， $\Delta H_1 + \Delta H_2 > \Delta H_3$

解析：题图为) MgCO_3 和 CaCO_3 的能量关系，其中具体的金属元素用 M 代替，因此这其实是两张图，一张是 Mg 的，一张是 Ca 的，只是变化规律基本一致。

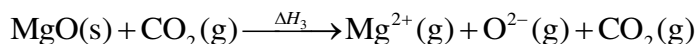
图中有 4 种物质和 4 个箭头，按照 ΔH 的数字序号，分别写成化学方程式，以 Mg 为例，Ca 类似：



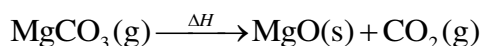
该反应中 $\text{MgCO}_3(\text{g})$ 分子分解成 $\text{Mg}^{2+}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_3^{2-}(\text{g})$ 两个离子。



该反应中 $\text{Mg}^{2+}(\text{g})$ 没变化，相当于 $\text{CO}_3^{2-}(\text{g})$ 分解成 $\text{O}^{2-}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。



该反应中 $\text{CO}_2(\text{g})$ 没变化，相当于 $\text{MgO}(\text{s})$ 分解成 $\text{Mg}^{2+}(\text{g})$ 和 $\text{O}^{2-}(\text{g})$ 。



该反应中 $\text{MgCO}_3(\text{g})$ 分解成 $\text{MgO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。

根据上述反应的箭头方向，反应 1+反应 2-反应 3=反应 4，能量变化关系为 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$ 。

另外，题目还已知：离子电荷相同时，半径越小，离子键越强。Mg 与 Ca 同主族，Mg 在 Ca 上面，Mg 的半径比 Ca 小，因此 Mg 形成的同类型的离子键更强。

逐个分析判断各选项：

选项 A， ΔH_1 是碳酸盐分解成离子的反应，是吸热反应，因此 Mg

和Ca都是 $\Delta H_1 > 0$ 。

离子键越强，分解需要的能量越大，则 ΔH_1 越大。Mg形成的离子键更强，因此 $\Delta H_1(\text{MgCO}_3) > \Delta H_1(\text{CaCO}_3)$ 。正确，排除。

选项B， ΔH_2 是 $\text{CO}_3^{2-}(\text{g})$ 分解成 $\text{O}^{2-}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的反应，与金属阳离子无关，因此 $\Delta H_2(\text{MgCO}_3) = \Delta H_2(\text{CaCO}_3)$ 。

该反应只断裂了C-O键，没有生成新的化学键，因此是吸热反应，因此Mg和Ca都是 $\Delta H_2 > 0$ 。正确，排除。

选项C，等式两边分别涉及两种金属，将其移项，令等号的每一边只有一种金属： $\Delta H_1(\text{CaCO}_3) - \Delta H_3(\text{CaO}) = \Delta H_1(\text{MgCO}_3) - \Delta H_3(\text{MgO})$ 。现在试图凑出 $\Delta H_1 - \Delta H_3$ 这种形式。根据推导出的 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$ ，可得 $\Delta H_1 - \Delta H_3 = \Delta H - \Delta H_2$

由于Mg形成的离子键比Ca的强，因此对于下方的分解反应 $\text{MCO}_3(\text{g}) \xrightarrow{\Delta H} \text{MO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ， $\Delta H(\text{Mg}) > \Delta H(\text{Ca}) > 0$ 。

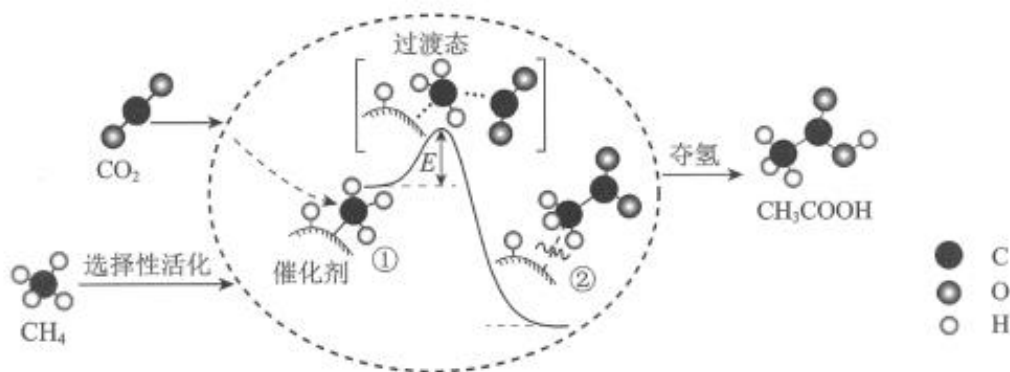
又因为上方的反应 $\text{M}^{2+}(\text{g}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{g}) \xrightarrow{\Delta H_2} \text{M}^{2+}(\text{g}) + \text{O}^{2-}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 与金属离子无关，因此 $\Delta H_2(\text{Mg}) = \Delta H_2(\text{Ca})$ 。

联立 $\Delta H(\text{Mg}) > \Delta H(\text{Ca})$ 和 $\Delta H_2(\text{Mg}) = \Delta H_2(\text{Ca})$ ，用不等式的两边分别减去等式的两边得： $\Delta H(\text{Mg}) - \Delta H_2(\text{Mg}) > \Delta H(\text{Ca}) - \Delta H_2(\text{Ca})$ ，因此 $\Delta H_1(\text{MgCO}_3) - \Delta H_3(\text{MgO}) > \Delta H_1(\text{CaCO}_3) - \Delta H_3(\text{CaO})$ 。错误，排除。

选项D，对于 MgCO_3 和 CaCO_3 ，都有 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$ ，由于 ΔH 对应的碳酸盐分解金属为氧化物和二氧化碳是吸热反应，所以 $\Delta H > 0$ ，即 $\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 > 0$ ，移项得 $\Delta H_1 + \Delta H_2 > \Delta H_3$ 。正确，排除。

本题选C。

7. (2018 北京) 我国科研人员提出了由 CO_2 和 CH_4 转化为高附加值产品 CH_3COOH 的催化反应历程。该历程示意图如图。



下列说法不正确的是 ()

- A. 生成 CH_3COOH 的总反应的原子利用率为 100%
- B. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ 过程中, 有 C-H 键发生断裂
- C. ① \rightarrow ②放出能量并形成了 C-C 键
- D. 该催化剂可有效提高反应物的平衡转化率

解析: 已知反应历程是由 CO_2 和 CH_4 转化为 CH_3COOH , 仔细分析历程示意图。

示意图中间是个用虚线画的大圆, 左边有两个箭头指进去, 分别是 CO_2 和 CH_4 , 这是两个反应物。 CH_4 的箭头上还有“选择性活化”。

仔细观察, 图中还用小球画出了原子, 根据分子式可以判断, 黑球是 C 原子, 灰球是 O 原子, 白球是 H 原子。

CH_4 进入虚线圆框后变成①, 附着在催化剂上, 一个 H 原子脱落与催化剂相连, 剩下的 CH_3 上的 C 原子也与催化剂相连。

①与 CO_2 相遇变成过渡态, CH_3 与 CO_2 的 C 原子之间有虚线, 可能生成了化学键。

过渡态接下来变成②, 两个 C 原子之间形成化学键, 变成 $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2$ 且从催化剂表面脱落, H 原子还留在催化剂上。

通过“夺氢”, 向右的箭头指向产物 CH_3COOH , 结合分子式, 可能是② $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2$ 的 O 原子把催化剂上的 H 原子夺走了。

虚线圆框内还有条曲线, 可能表示各中间状态的能量高低, “过渡态”的名称以及位于山峰位置, 也表明该曲线可能就是反应历程中

的能量曲线。

根据上述过程，逐个分析判断各选项：

选项 A，上述过程中，反应物分子里的所有原子都变成了产物分子里的原子，没有副产物，原子利用率为 100%。比对反应物和产物的分子式也可得到该结论。正确，排除。

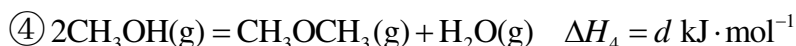
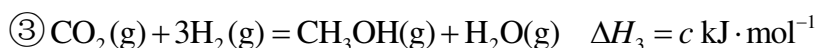
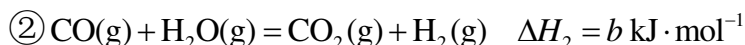
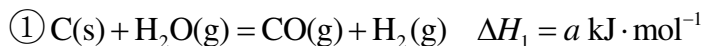
选项 B， $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ 过程中， CH_4 的第一步有就是 C-H 键断裂，分别与催化剂相连的过程。正确，排除。

选项 C，圆框内①的高度比②高，因此①→②放出能量。从过程中可以看出过渡态时开始形成了 C-C 键。正确，排除。

选项 D，催化剂通常只能加快反应速率，不能改变平衡。错误，备选。

本题选 D。

8.(2017 江苏)通过以下反应可获得新型能源二甲醚(CH_3OCH_3)。下列说法不正确的是 ()



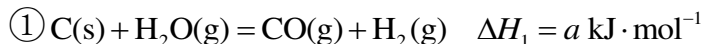
A. 反应①、②为反应③提供原料气

B. 反应③也是 CO_2 资源化利用的方法之一

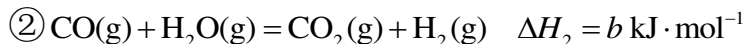
C. 反应 $\text{CH}_3\text{OH(g)} = \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OCH}_3\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O(l)}$ 的 $\Delta H = \frac{d}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D. 反应 $2\text{CO(g)} + 4\text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OCH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ 的 $\Delta H = (2b + 2c + d) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

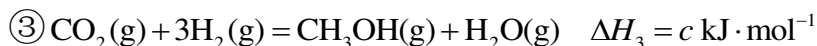
解析：已知通过以下反应可获得二甲醚 CH_3OCH_3 ，接下来给出了 4 个反应，逐个分析各反应：



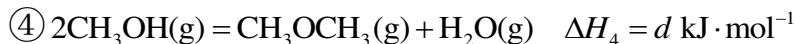
C(s) 与 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 反应生成 CO(g) 和 $\text{H}_2\text{(g)}$ ，是较熟悉的制备水煤气的反应。



CO(g) 继续与 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 反应，生成 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 和 $\text{H}_2\text{(g)}$ 。这一步和上一步连起来，相当于 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 把 C(s) 氧化成 $\text{CO}_2\text{(g)}$ ，同时得到 $\text{H}_2\text{(g)}$ 。



$\text{CO}_2\text{(g)}$ 与 $\text{H}_2\text{(g)}$ 反应，得到有机物 $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ 和 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 。这一步的反应物都是从前面两步制备得到的。



两个 $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ 反应生成目标产物 CH_3OCH_3 和 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 。

综上，该反应可以分成 3 个阶段：

第一阶段是①和②，用于制备原料 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 与 $\text{H}_2\text{(g)}$ 。

第二阶段是③，用前两个反应的产物生成有机物 $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ 。

第三阶段是④，用上一步的有机物制备目标产物 CH_3OCH_3 。

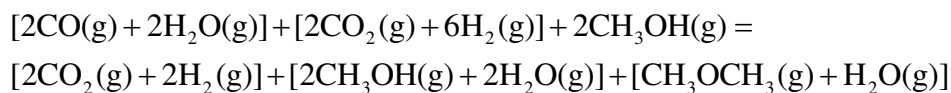
逐个分析判断各选项：

选项 A，③的两个反应物都是①和②的产物，因此可以认为①和②为③提供原料气。正确，排除。

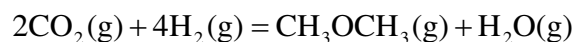
选项 B， CO_2 是③的反应物，因此可以认为③是 CO_2 资源化利用的方法之一。正确，排除。

选项 C，已知反应 $2\text{CH}_3\text{OH(g)} = \text{CH}_3\text{OCH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H_4 = d \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 中水是气态 $\text{H}_2\text{O(g)}$ ，选项反应 $\text{CH}_3\text{OH(g)} = \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OCH}_3\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O(l)}$ 中水是液态 $\text{H}_2\text{O(l)}$ ，因此虽然它们的系数比为 2:1，但是反应热之比不是也为 2:1。错误，备选。

选项 D，根据选项中的 $\Delta H = (2b + 2c + d) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，将上述反应代入 $2\textcircled{2} + 2\textcircled{3} + \textcircled{4}$ 得：



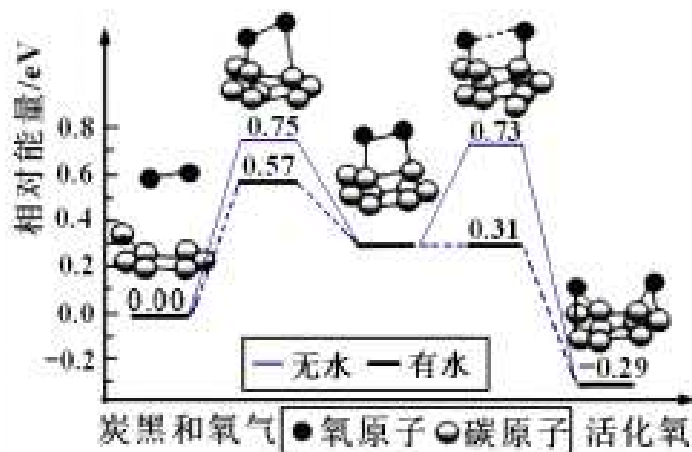
移项并项化简得：



与选项中的反应相同。正确，排除。

本题选 C。

9. (2018 海南) (双选) 炭黑是雾霾中的重要颗粒物，研究发现它可以活化氧分子，生成活化氧。活化过程的能量变化模拟计算结果如图所示。活化氧可以快速氧化二氧化硫。下列说法正确的是 ()



- A. 每活化一个氧分子吸收 0.29 eV 的能量
- B. 水可使氧分子活化反应的活化能降低 0.42 eV
- C. 氧分子的活化是 O-O 的断裂与 C-O 键的生成过程
- D. 炭黑颗粒是大气中二氧化硫转化为三氧化硫的催化剂

解析：已知炭黑是雾霾中的重要颗粒物，可以活化氧分子，生成活化氧。题图为活化过程。另外活化氧可以快速氧化二氧化硫，可能与酸雨的形成有关。

仔细分析生成活化氧的示意图。横坐标的左边是“炭黑和氧气”，右边是“活化氧”，应当表示从反应物到产物的反应历程。纵坐标是“相对能量”，表示各状态的能量。图中还标出了黑球表示氧原子，白球表示碳原子。

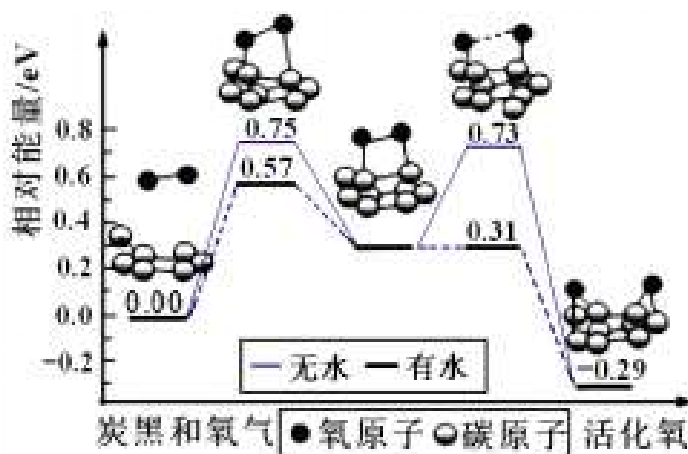
最左边就是炭黑和氧气，很多白球应该是炭黑，上面两个相连的黑球应该是氧气分子。相对能量是0.00，是参照的基准。

接下来氧气分子的连个氧原子分别与炭黑形相连形成化学键，能量升高到第一个平台，可能是第一个过渡态。有两个高度，粗线是“有水”，只升高到0.57，细线是“无水”，升高到0.75。

接下来炭黑和氧气相结合的主要样子没变，高度下降，只有一个平台，应该是中间产物。

接下来氧气分子内的O-O键变成虚线，系统又上升到第二个平台，仍有两个高度，粗线是“有水”，几乎没有升高，为0.31，细线是“无水”，升高到0.73。

最后氧气分子变成两个单独的氧原子，分别与炭黑相连，得到活化氧，能量为-0.29。



根据上述信息，逐个

分析判断各选项。

选项 A，反应物的相对能量为0.00，产物活化氧的能量为-0.29，每活化一个氧分子释放0.29 eV的能量。错误，排除。

选项 B，该反应有两个过渡态，有水比无水时的活化能分别降低了0.18 eV和0.42 eV，由于是连续的两步，需要的能量要累加，总共降低0.60 eV。错误，排除。

选项 C，根据示意图中的过程可知，氧分子的活化后O-O键断裂，生成了C-O键。正确，备选。

选项 D, 已知活化氧可以快速氧化二氧化硫, 氧化产物很可能是三氧化硫。而炭黑颗粒可催化氧气变成活化氧, 自身没变。所以炭黑可以看做是大气中二氧化硫转化为三氧化硫的催化剂。正确, 备选。

本题选 CD。

10. (2020 浙江) 100 mL $0.20 \cdot 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液与 1.95 g 锌粉在量热计中充分反应。测得反应前温度为 20.1°C , 反应后最高温度为 30.1°C 。已知: 反应前后, 溶液的比热容均近似为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 、溶液的密度均近似为 $1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 忽略溶液体积、质量变化和金属吸收的热量。请计算:

(1) 反应放出的热量 $Q = \text{J}$ 。

(2) 反应 $\text{Zn(s)} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) = \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ 的 $\Delta H = \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (列式计算)。

解析: 本题考察反应热的计算。

本题通过测量水溶液温度的升高来计算反应释放的热量, 这是初中物理比热容的内容。

已知溶液的比热容均近似为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 溶液的密度均近似为 $1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。题干已知溶液的体积为 100 mL, 因此溶液的质量为: $1.00 \times 100 = 100 \text{ g}$ 。溶液温度升高了 $30.1^\circ\text{C} - 20.1^\circ\text{C} = 10^\circ\text{C}$, 可得反应放出的热量为: $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 100 \text{ g} \times 10^\circ\text{C} = 4.18 \times 10^3 \text{ J}$ 。

(2) 要求反应的反应热, 还需知道反应进行了多少 mol。分别计算两种反应物的物质的量, 按照化学方程式不足量的为准。

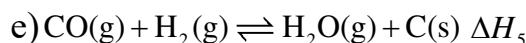
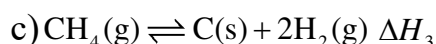
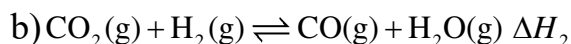
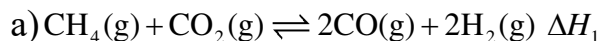
CuSO_4 的物质的量为: $100 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.02 \text{ mol}$

Zn 的物质的量为: $1.95 \text{ g} \div 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.03 \text{ mol}$

反应方程式中 CuSO_4 与 Zn 的系数比为 1:1, 可知 Zn 过量, 应当按照 CuSO_4 的物质的量计算。由于反应放热, 因此反应热为负数。注意最后的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 不要弄错数量级:

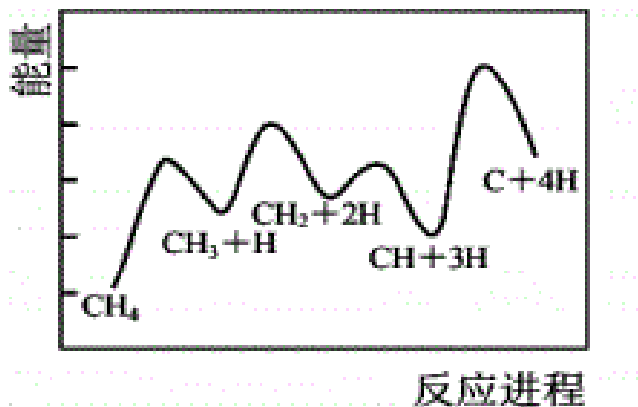
$$\Delta H = -\frac{4.18 \times 10^3 \times 10^{-3}}{0.100 \times 0.200} = -209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11. (2021 广东) 我国力争于 2030 年前做到碳达峰, 2060 年前实现碳中和。 CH_4 与 CO_2 重整是 CO_2 利用的研究热点之一。该重整反应体系主要涉及以下反应:



(1) 根据盖斯定律, 反应 a 的 $\Delta H_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ (写出一个代数式即可)。

(3) 一定条件下, CH_4 分解形成碳的反应历程如图所示。该历程分 步进行, 其中, 第 步的正反应活化能最大。



解析: 题干是关于碳达峰碳中和的背景知识, 并给出了 5 个较简单的反应。这 5 个反应的反应物和产物都是 C、 H_2 、CO、 CO_2 、 CH_4 , 很可能可以由其中几个反应相加减得到另外几个反应。

(1) 要用代数式写出反应 a 的 ΔH_1 , 看看用哪些反应的组合能拼凑出反应 a) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 。

a 的反应物是 $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$, 产物是 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$, 从其他反应

中寻找含有当中某个物质，且尽可能不引入新物质的反应。

浏览了一遍，发现每个反应都会引入新的物质，没有想象中简单，下面把每个反应中的物质列表：

	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	CO(g)	H ₂ (g)	H ₂ O(g)	C(s)
a	反应物	反应物	产物	产物		
b		反应物	产物	反应物	产物	
c	反应物			产物		产物
d		产物	反应物			产物
e			反应物	反应物	产物	产物

从表中可以看出，CH₄(g)只出现在反应 c 中，因此 c 必不可少，且系数为 1。c 与 a 还有共同的产物 H₂(g)，c 还多出来产物 C(s)，因此还需补充反应物 CO₂(g) 和产物 CO(g)，并消去额外的产物 C(s)。

剩下的反应中，只有 d 和 e 还有产物 C(s)，因此可以减去 d 或者 e，达到消去产物 C(s) 的效果。

先尝试 c-d 的组合： $\text{CH}_4(\text{g}) - 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons [\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})] - [\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})]$

化简得： $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$

恰好得到反应 a，即 $\text{a} = \text{c} - \text{d}$ ，因此 $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_4$ 。

再尝试 c-e： $\text{CH}_4(\text{g}) - [\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})] \rightleftharpoons [\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})] - [\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s})]$

化简得： $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

反应物中多了 H₂O(g)，其中反应中只有 b 的产物里有 H₂O(g)，加上 b： $[\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})] + [\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})] \rightleftharpoons [3\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})] + [\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})]$

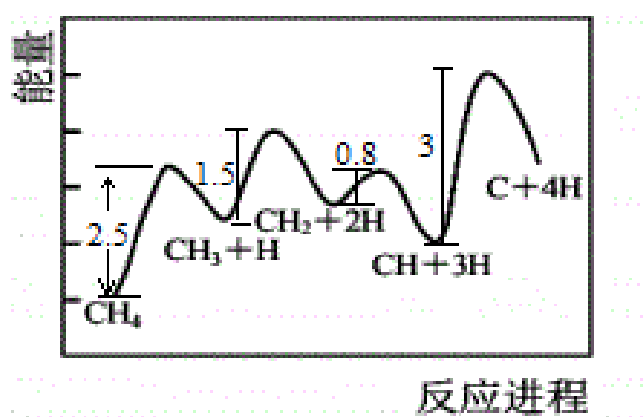
化简得： $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$

恰好得到反应 a，即 $\text{a} = \text{c} - \text{e} + \text{b}$ ，因此 $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_5 + \Delta H_2$ 。

(3) 题图为一定条件下，CH₄ 分解形成碳的反应历程，即 CH₄ → C + 4H 的过程。图中横坐标是反应进程，纵坐标是能量，还标出了系统的成分。

从图中可以看出，最左边是反应物 CH_4 ，最右边是产物 $\text{C}+4\text{H}$ ，中间是各种过渡态。图中很明确地标出了 3 个中间产物： CH_3+H 、 CH_2+2H 、 $\text{CH}+3\text{H}$ ，且这 3 个中间产物都处于能量较低的凹陷处，因此历程可分为 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3+\text{H}$ 、 $\text{CH}_3+\text{H} \rightarrow \text{CH}_2+2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2+2\text{H} \rightarrow \text{CH}+3\text{H}$ 、 $\text{CH}+3\text{H} \rightarrow \text{C}+4\text{H}$ ，共 4 步进行。

每个中间产物右边的山峰表示过渡态，反应物与右边第一个山峰的高度差表示该反应的活化能，从图中粗略估算：



第 1 步 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3+\text{H}$ 的活化能大约为左边刻度的 2.5 格；

第 2 步 $\text{CH}_3+\text{H} \rightarrow \text{CH}_2+2\text{H}$ 的活化能约为 1.5 格；

第 3 步 $\text{CH}_2+2\text{H} \rightarrow \text{CH}+3\text{H}$ 的活化能越为 0.8 格；

第 4 步 $\text{CH}+3\text{H} \rightarrow \text{C}+4\text{H}$ 的活化能约为 3 格。

比较下来，第 4 步的正反应活化能最大。

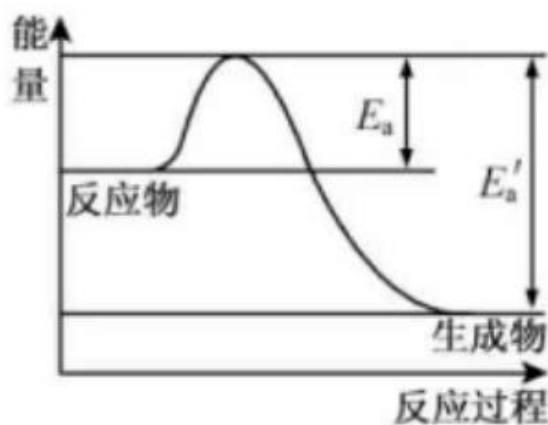
第六章 化学反应的速率

化学反应的速率很少单独考察，经常在一些综合性较强的题目中与化学反应的能量变化和化学平衡一起出现。反应速率与能量变化的主要联系是活化能，正反应与逆反应速率之间的相对关系是化学平衡的主要原理。

反应速率也主要包括反应速率的实际数据和反应速率的规律。关于实际数据的题目，根据反应方程式中的系数比，确定各反应物和产物的物质的量的变化量之比，再结合时间等信息计算相应的速率。

关于反应速率规律的问题，需要根据影响反应速率的因素进行综合考虑，也经常需要使用能量变化、化学平衡等其他方面的规律帮助分析。

1. (2020 浙江 1 月) 在一定温度下，某反应达到了化学平衡，其反应过程对应的能量变化如图。下列说法正确的是 ()



- A. E_a 为逆反应活化能， E'_a 为正反应活化能
- B. 该反应为放热反应， $\Delta H = E'_a - E_a$
- C. 所有活化分子的平均能量高于或等于所有分子的平均能量
- D. 温度升高，逆反应速率加快幅度大于正反应加快幅度，使平衡逆移

解析：已知在一定温度下，某反应达到了化学平衡，题图为反应

过程对应的能量变化，是一副很典型也很简单的能量-反应过程曲线，左边是反应物，右边是生成物，中间的山峰是过渡态，图中标出了正反应与逆反应的活化能。

逐个分析判断各选项：

选项 A， E_a 是反应物的能量与过渡态的能量差，为正反应活化能， E_a' 是产物的能量与过渡态的能量差，为逆反应活化能，恰好写反了。错误，排除。

选项 B，反应物的能量比产物的能量高，因此该反应为放热反应，前半句正确。应为 $\Delta H = E_a - E_a'$ ，可以根据 $E_a' > E_a$ 和放热反应 $\Delta H < 0$ 来判断表达式。后半句错误，排除。

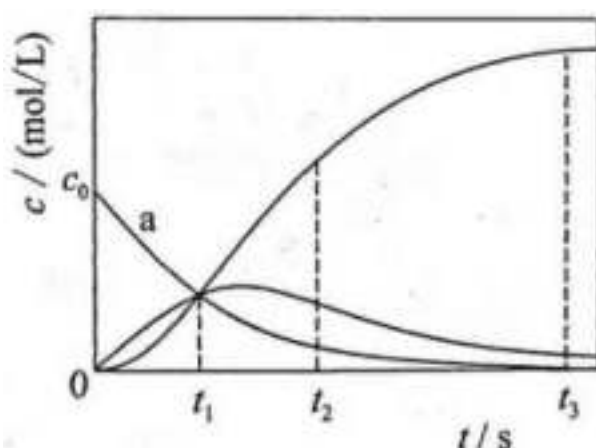
选项 C，只有能量高于活化能的分子才属于活化分子，所有分子包括活化分子和能量较低的非活化分子，因此所有活化分子的平均能量高于所有分子的平均能量。错误，排除。

注意！根据数学中对命题“A 或 B”真假的判断，只要其中一个为真，就是真命题。因此本选项其实是真命题，本题目较不严谨。

选项 D，由于该反应是放热反应，温度升高有利于平衡向逆反应方向移动，逆反应速率加快幅度大于正反应加快幅度，使平衡逆移。正确，备选。

本题选 D。

2. (2021 广东) 反应 $X \rightleftharpoons 2Z$ 经历两步：① $X \rightarrow Y$ ；② $Y \rightarrow 2Z$ 。反应体系中 X、Y、Z 的浓度 c 随时间 t 的变化曲线如图所示。下列说法不正确的是 ()



- A. a 为 $c(\text{X})$ 随 t 的变化曲线
- B. t_1 时, $c(\text{X}) = c(\text{Y}) = c(\text{Z})$
- C. t_2 时, Y 的消耗速率大于生成速率
- D. t_3 后, $c(\text{Z}) = 2c_0 - c(\text{Y})$

解析: 已知反应 $\text{X} = 2\text{Z}$ 经历两步: ① $\text{X} \rightarrow \text{Y}$; ② $\text{Y} \rightarrow 2\text{Z}$, 即: 先由 X 生成 Y, 再由 Y 生成两个 Z。

题图为 X、Y、Z 的浓度 c 随时间 t 的变化曲线。分析题图, 横坐标是时间, 纵坐标是浓度。

最左边 $t=0$ 时, 曲线 a 为 c_0 , 另外两条曲线为 0。

起初, 曲线 a 下降, 另外两条曲线上升, 且一条比另一条上升得快一些。

然后, 曲线 a 继续下降直到 0。原本上升较快的曲线开始变得平缓, 最终下降为 0。原本上升较慢的曲线持续上升, 最终到达约为 $2c_0$ 的高度。

根据题目给出的两步反应, 曲线 a 很可能表示 X 的浓度, 即 $c(\text{X})$, X 作为反应物不断被消耗。

原本上升较快后来又下降为 0 的曲线应当表示 Y 的浓度, 起初发生反应 $\text{X} \rightarrow \text{Y}$, Y 的浓度增大。同时发生反应 $\text{Y} \rightarrow 2\text{Z}$, 消耗了 Y。随着 X 被消耗越来越少, 生成 Y 的速率越来越慢, Y 消耗的速率随其浓度增大而加快, 最终 X 全转化为 Y, Y 全转化为 Z。

一直持续上升直到约 $2c_0$ 的曲线表示 Z 的浓度, 作为产物浓度始终增加, 且最终的浓度与反应物的浓度比也与方程式中的系数比一致。

根据上述结论, 逐个分析判断各选项:

选项 A, a 不断被消耗, 是 $c(X)$ 随 t 的变化曲线。正确, 排除。

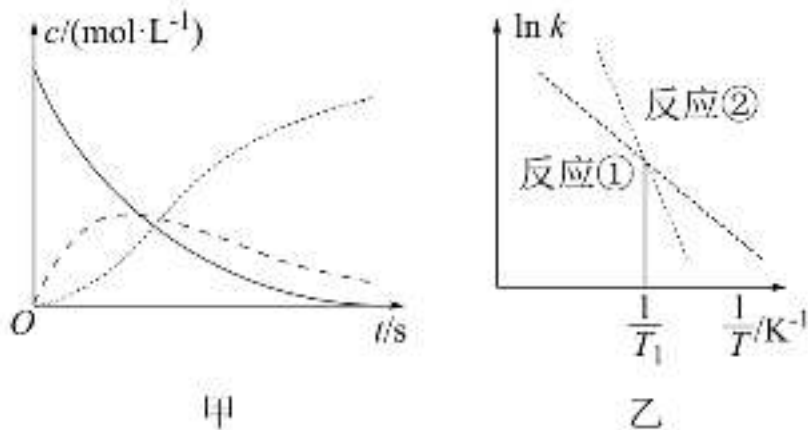
选项 B, t_1 时, 三条曲线相交于同一点, 纵坐标相同, 表示三种物质的浓度相等, 即 $c(X) = c(Y) = c(Z)$ 。正确, 排除。

选项 C, t_2 时, 表示 Y 的浓度的曲线处于下降状态, 浓度逐渐降低, 意味着消耗速率大于生成速率。正确, 排除。

选项 D, t_3 后, X 被消耗完全, 只剩 Y 和 Z。每个 X 要么变成一个 Y, 要么先变成一个 Y 后再变成两个 Z, 应当为 $c(Y) + \frac{1}{2}c(Z) = c_0$, 即 $c(Z) = 2c_0 - 2c(Y)$ 。错误, 备选。

本题选 D。

3. (2022 河北) (不定项) 恒温恒容条件下, 向密闭容器中加入一定量 X, 发生反应的方程式为① $X \rightleftharpoons Y$; ② $Y \rightleftharpoons Z$ 。反应①的速率 $v_1 = k_1 c(X)$, 反应②的速率 $v_2 = k_2 c(Y)$, 式中 k_1 、 k_2 为速率常数。图甲为该体系中 X、Y、Z 浓度随时间变化的曲线, 图乙为反应①和②的 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 曲线。下列说法错误的是 ()



A. 随 $c(X)$ 的减小, 反应①、②的速率均降低

B. 体系中 $v(X) = v(Y) + v(Z)$

C. 欲提高 Y 的产率，需提高反应温度且控制反应时间

D. 温度低于 T_1 时，总反应速率由反应②决定

解析：已知恒温恒容条件下发生两个反应： $X \rightleftharpoons Y$ ， $Y \rightleftharpoons Z$ ，可以看出，反应①的产物 Y 是反应②的反应物，因此这可以看作是两步反应，Y 可以看作是中间产物。

还已知反应①的速率 $v_1 = k_1 c(X)$ 和反应②的速率 $v_2 = k_2 c(Y)$ ，式中 k_1 、 k_2 为速率常数，可知分别与两个反应的反应物的浓度成正比。

图甲为该体系中 X、Y、Z 浓度随时间变化的曲线，图中有 3 条曲线。X 是反应物，一开始有，浓度只会降低，因此对应实线。Z 是最终反应物，浓度从 0 开始只会升高，因此对应密集的虚线。Y 是中间产物，刚开始生成，后来被消耗，对应稀疏的虚线。

图乙为反应①和②的 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 曲线，两条直线都呈下降趋势。由于横坐标为 $\frac{1}{T}$ ，因此越靠右温度越低。纵坐标是 $\ln k$ ，可知温度越低速率常数越小，且反应②的变化幅度比反应①大。

根据上述信息，逐个分析判断各选项：

选项 A，图甲中，实线表示 $c(X)$ 的浓度，表示 Z 浓度的密集的虚线一开始斜率逐渐加大，表示生成的速率逐渐加快，即反应②的速率加快。错误，备选。

选项 B，已知信息中与反应速率有关的是 $v_1 = k_1 c(X)$ 和 $v_2 = k_2 c(Y)$ 和图乙，都没有太大用处。

直接根据反应方程式分析，X 消耗的速率等于 Y 生成的速率，即 $v(X) = v_+(Y)$ ，Y 消耗的速率等于 Z 生成的速率，即 $v_-(Y) = v(Z)$ 。

在 Y 的浓度上升的阶段，Y 总的速率为 $v(Y) = v_+(Y) - v_-(Y)$ ，代入得 $v(Y) = v(X) - v(Z)$ ，变形得 $v(X) = v(Y) + v(Z)$ ，不符合。

在 Y 的浓度下降的阶段，Y 总的速率为 $v(Y) = v_-(Y) - v_+(Y)$ ，代入得

$v(Y) = v(Z) - v(X)$ ，变形得 $v(X) = v(Z) - v(Y)$ ，不符合。

当 X 全部消耗完毕后， $v(X) = 0$ ， $v(Y) = v(Z)$ ，也不符合。

综上，错误，备选。

选项 C，欲提高 Y 的产率，可以通过加快反应①的速率，减慢反应②的速率。

根据图乙可知，当温度较高（靠近左边）时，反应①的速率常数大于反应②的常数，此时有利于保留生成的 Y。当温度较低（靠近右边）时，反应②的速率常数大于反应①的常数，此时不利于保留生成的 Y。看上去似乎应该在较高温度下反应。

但是要特别注意，决定反应速率的除了速率常数，还有反应物的浓度。只要保证较高的 X 的浓度，及时分离并保存生成的 Y，就能提高 Y 的产率。而低温条件下有利于控制反应，防止因反应过于迅速而降低 Y 的产率。

并且，图乙中的直线为 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 曲线，转化为 $k \sim \frac{1}{T}$ 曲线是指数函数，速率常数随温度的变化极其明显。因此综合考虑，应当在较低温度下令反应进行。

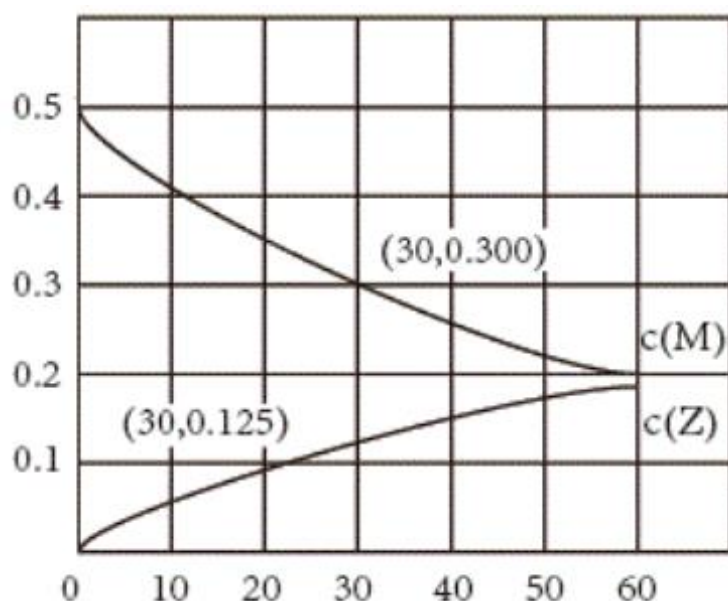
另外，反应时间不能过长，否则随着 Y 浓度增大，Y 转化为 Z 的速率增大，导致产率降低。正确，排除。

实际上，本选项的设置并不很好，因为涉及到两个作用完全相反的参数，在不知道实际数值和物质，只能根据抽象的曲线进行权衡，得到的结论并不严谨，并且最后起决定性的因素是与题目给出的具体参数没有直接关系的一方、

选项 D，根据图乙可知，温度 T 低于 T_1 时， $\frac{1}{T}$ 的值大于 $\frac{1}{T_1}$ ，对应该点的右边。该点右边反应①的速率的对数比反应②的大，即反应①比反应②进行得快，总反应速率由较慢的反应②决定。正确，排除。

本题选 AB。

4.(2021 河北)室温下,某溶液初始时仅溶有M和N且浓度相等,同时发生以下两个反应:① $M+N=X+Y$; ② $M+N=X+Z$, 反应①的速率可表示为 $v_1=k_1c^2(M)$, 反应②的速率可表示为 $v_2=k_2c^2(M)$ (k_1 、 k_2 为速率常数)。反应体系中组分M、Z的浓度随时间变化情况如图,下列说法错误的是()



- A. 0~30 min 时间段内, Y 的平均反应速率为 $6.67 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- B. 反应开始后, 体系中 Y 和 Z 的浓度之比保持不变
- C. 如果反应能进行到底, 反应结束时 62.5% 的 M 转化为 Z
- D. 反应①的活化能比反应②的活化能大

解析: 已知溶液初始时仅溶有M和N且浓度相等, 可发生两个反应: $M+N=X+Y$ 和 $M+N=X+Z$ 。这两个反应中, M和N的系数都是1, 都生成1分子X, 区别是反应①还生成1分子Y, 反应②的还生成1分子Z。

还已知反应①的速率可表示为 $v_1=k_1c^2(M)$, 反应②的速率可表示为 $v_2=k_2c^2(M)$ (k_1 、 k_2 为速率常数), 都只与M的浓度的平方有关, 与N的浓度无关。

题图为反应体系中组分M、Z的浓度随时间变化情况。M是反应物, 是上方逐渐降低的曲线。Z是产物, 是下方逐渐升高的曲线。

根据两个反应方程式，以及M和N初始浓度相等可得，M消耗的浓度等于N消耗的浓度，也等于生成的X的浓度，还等于生成的Y、Z浓度之和。

根据是上述信息，逐个分析判断各选项：

选项A，Y的浓度变化等于X减少的浓度减去Z增加的浓度。根据表中数据，30 min时，X的浓度减少了 $0.5 - 0.3 = 0.2 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ，Z的浓度增加了 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则Y的浓度增加了 $0.2 - 0.125 = 0.075 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。则0~30 min时间段内，Y的平均反应速率为 $0.075 \div 30 = 0.0025 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 。错误，备选。

选项B，两个反应速率的表达式分别为 $v_1 = k_1 c^2(\text{M})$ 和 $v_2 = k_2 c^2(\text{M})$ ，两个反应的速率比为 $v_1 : v_2 = k_1 c^2(\text{M}) : k_2 c^2(\text{M}) = k_1 : k_2$ 是常数，因此Y和Z生成的速率之比不变，它们的浓度之比保持不变。正确，排除。

虽然题目还给出了M、Z的浓度随时间变化情况。根据反应方程式，X减少的浓度等于Y增加的浓度与Z增加的浓度之和，即 $\Delta c(\text{X}) = \Delta c(\text{Y}) + \Delta c(\text{Z})$ 。

其中， $\Delta c(\text{Y})$ 和 $\Delta c(\text{Z})$ 就是Y和Z的浓度，即 $\Delta c(\text{X}) = c(\text{Y}) + c(\text{Z})$ ，可得 $c(\text{Y}) = \Delta c(\text{X}) - c(\text{Z})$ ，因此 $\frac{c(\text{Y})}{c(\text{Z})} = \frac{\Delta c(\text{X}) - c(\text{Z})}{c(\text{Z})} = \frac{\Delta c(\text{X})}{c(\text{Z})} - 1$ 。

但是图中的数值并没有给的很精确，因此难以通过数据判断。

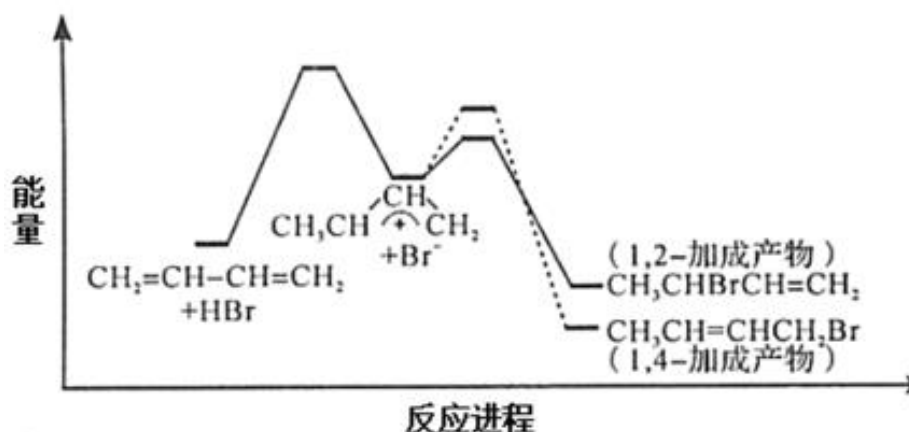
选项C，根据上一选项得到的 $\frac{c(\text{Y})}{c(\text{Z})} = \frac{\Delta c(\text{X}) - c(\text{Z})}{c(\text{Z})} = \frac{\Delta c(\text{X})}{c(\text{Z})} - 1$ ，代入选项A中的求得的数据30 min时，X的浓度减少了 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，Y的浓度增加了 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 得： $\frac{c(\text{Y})}{c(\text{Z})} = \frac{\Delta c(\text{X})}{c(\text{Z})} - 1 = \frac{0.2}{0.125} - 1 = \frac{3}{5}$ ，因此反应结束时 $\frac{3}{5+3} = 62.5\%$ 的M转化为Z。正确，排除。

选项D，由于生成的Z比生成的Y多，因此相同条件下反应②比反应①速率快，反应①的活化能比反应②的活化能大。正确，排除。

本题选A。

5. (2020 山东) (双选) 1,3-丁二烯与 HBr 发生加成反应分两步:

第一步 H^+ 进攻 1,3-丁二烯生成碳正离子 ($\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}=\text{CH}_2$); 第二步 Br^- 进攻碳正离子完成 1,2-加成或 1,4-加成。反应进程中的能量变化如图所示。已知在 0°C 和 40°C 时, 1,2-加成产物与 1,4-加成产物的比例分别为 70:30 和 15:85。下列说法正确的是 ()



- A. 1,4-加成产物比 1,2-加成产物稳定
 B. 与 0°C 相比, 40°C 时, 1,3-丁二烯的转化率增大
 C. 从 0°C 升至 40°C , 1,2-加成正反应速率增大, 1,4-加成正反应速率减小
 D. 从 0°C 升至 40°C , 1,2-加成正反应速率的增大程度小于其逆反应速率的增大程度

解析: 已知 1,3-丁二烯与 HBr 发生加成反应分两步, 第一步是 H^+ 进攻 1,3-丁二烯生成碳正离子 ($\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}=\text{CH}_2$), 从结构式中可以看出, 一个末端的 $\text{CH}_2=$ 变成了 CH_3- , 另外 3 个连在一起的 $\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ 之间还有大 π 键, 且带一个正电荷。

第二步 Br^- 进攻碳正离子完成 1,2-加成或 1,4-加成, 分别生成 1,2-加成产物或 1,4-加成产物。

还已知在 0°C 和 40°C 时, 1,2-加成产物与 1,4-加成产物的比例分别为 70:30 和 15:85, 可知低温有利于生成 1,2-加成产物, 高温有利于

生成 1,4-加成产物。

题图为反应进程中的能量变化，示意图最左边是反应物 1,3-丁二烯和 HBr ，经过第一个山峰后到达第一个平台，也标明了是

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2$ 和 Br^- ，这是中间产物。

第二步有两种可能，实线越过一个比较矮的山峰，最后得到能量较高的 1,2-加成产物。虚线越过一个比较高的山峰，最后得到能量较低的 1,4-加成产物。

示意图可以很好的解释不同温度下两种产物比例的差异：低温时，反应速率比较慢，活化能较低的 1,2-加成反应更容易进行，活化能较高的 1,4-加成较难进行，因此 1,2-加成产物比例较大。

高温时，两个反应的速率都很快，甚至有可能发生逆反应，加成产物又变回 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2$ ，最后产物多以能量最低的 1,4-加成产物的形式存在。

根据上述信息，逐个分析判断各选项：

选项 A，从图中可以看出，1,4-加成产物的能量比 1,2-加成产物低，因此更稳定。正确，备选。

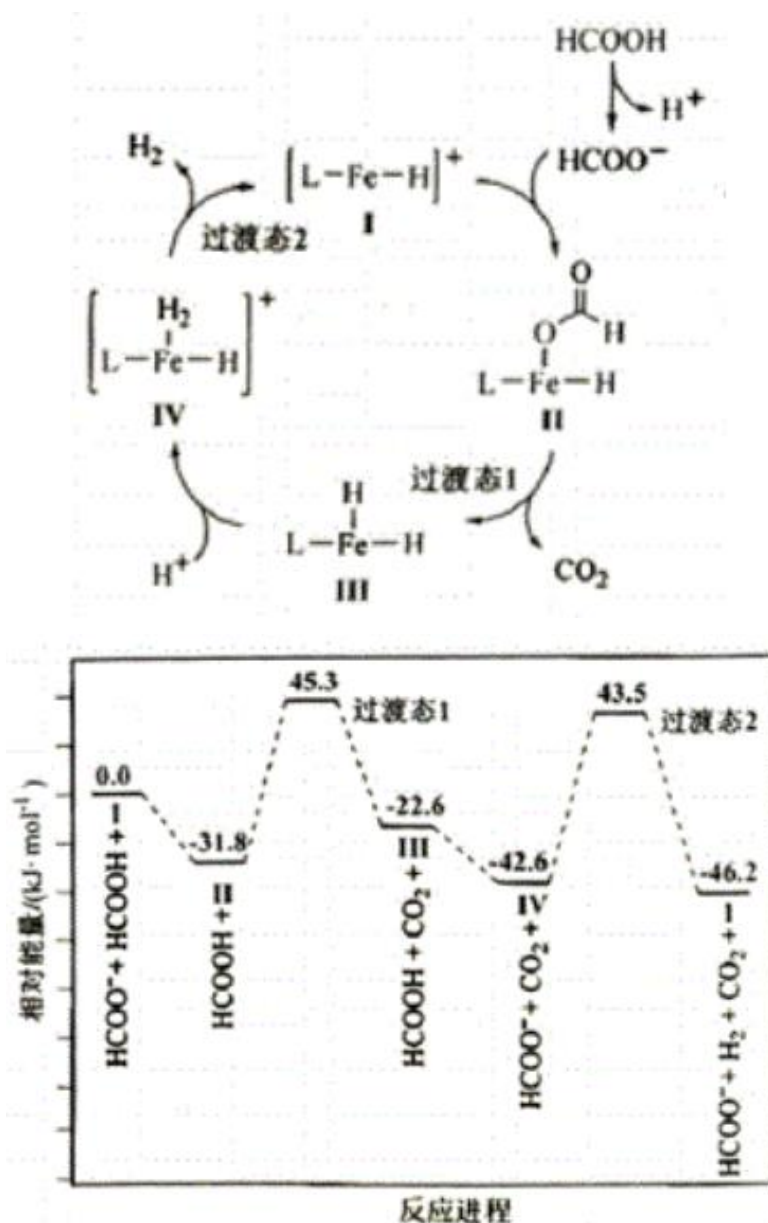
选项 B，虽然题目没有直接给出 1,3-丁二烯的转化率，但是从图中可以看出，两种加成产物的能量都比反应物低，该反应是放热反应，因此升高温度不利于平衡向正反应方向移动，即 1,3-丁二烯的转化率减小。错误，排除。

选项 C，升高温度都有利于增加活化分子的数量，两种加成反应的正反应速率都增大。错误，排除。

选项 D，1,2-加成反应是放热反应，升高温度有利于逆反应进行，使正反应速率的增大程度小于其逆反应速率的增大程度。正确，备选。

本题选 AD。

6. (2021 湖南) (双选) 铁的配合物离子 (用 $[L-Fe-H]^+$ 表示) 催化某反应的一种反应机理和相对能量的变化情况如图所示:



下列说法错误的是 ()

- A. 该过程的总反应为 $HCOOH \xrightarrow{\text{催化剂}} CO_2 \uparrow + H_2 \uparrow$
- B. H^+ 浓度过大或者过小, 均导致反应速率降低
- C. 该催化循环中 Fe 元素的化合价发生了变化
- D. 该过程的总反应速率由 $II \rightarrow III$ 步骤决定

解析: 已知题图是铁的配合物离子 ($[L-Fe-H]^+$) 催化某反应的机理, 以及相对能量的变化情况。由于 $[L-Fe-H]^+$ 是催化剂, 因此经

过一个完整的过程后应当还会恢复原状。

先根据第一幅图了解机理：

分子 I 是 $[\text{L}-\text{Fe}-\text{H}]^+$ ，由此出发。

第一个箭头（右上）：甲酸 HCOOH 脱去 H^+ 后剩下甲酸根离子 HCOO^- ，与 $[\text{L}-\text{Fe}-\text{H}]^+$ 结合，甲酸根离子的 O 原子与 $[\text{L}-\text{Fe}-\text{H}]^+$ 的 Fe 之间形成化学键，得到分子 II。由于 $[\text{L}-\text{Fe}-\text{H}]^+$ 带一个正电荷， HCOO^- 带一个负电荷，分子 II 恰好为电中性。

第二个箭头（右下）：分子 II 脱去一个 CO_2 分子， HCOO^- 上的 H 原子与 Fe 之间形成化学键，经过过渡态 1 后变成分子 III。对比分子 III 和分子 II 的结构，过渡态 1 有可能是 HCOO^- 的 H 原子与 Fe 之间形成化学键，但是其余部分（ CO_2 ）还没脱去。

第三个箭头（左下）：分子 III 与 H^+ 结合，得到分子 IV，与 Fe 相连的一个 H 变成了 H_2^+ 。

第四个箭头（左上）：脱去一个 H_2 分子，变回 $[\text{L}-\text{Fe}-\text{H}]^+$ 。

综上，四个步骤中，总共进来了一个 HCOO^- 和一个 H^+ ，可以合写成 HCOOH ；总共离开了一个 CO_2 和一个 H_2 ，反应方程式为：

$\text{HCOOH} \xrightarrow{[\text{L}-\text{Fe}-\text{H}]^+} \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$ ，是甲酸分解成二氧化碳和氢气的反应。

第二幅图是各分子或分子组合的相对能量，标准 0 是起始的反应物和催化剂： $\text{HCOO}^- + \text{HCOOH} + [\text{L}-\text{Fe}-\text{H}]^+$ ，基本上每一步都有一个多出来的 HCOO^- 或 HCOOH ，可能是因为甲酸是弱酸， H^+ 不能单独存在，有 H^+ 时就是 HCOOH ，没有 H^+ 时就是 HCOO^- 。

根据上述信息，逐个分析判断各选项：

选项 A，上面已经分析，该过程的总反应为 $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$ 。正确，排除。

选项 B，如果 H^+ 浓度过大，第一步中 HCOO^- 的含量会很低，反应速率降低。如果 H^+ 浓度过低，第三步需要 H^+ 参与的反应速率也会降

低。正确，排除。

选项 C， $[L-Fe-H]^+$ 整体始终以带一个单位正电荷的形式整体存在，先后与 $HCOO^-$ 、 $-H$ 、 $-H_2$ 相连，内部各元素的化合价应当没有发生变化。错误，备选。

选项 D，总反应速率由活化能最大（即速率最慢）的步骤决定，反应 $II \rightarrow III$ 的活化能是过渡态 1 的能量与 $HCOOH + II$ 的能量差，为 $45.3 - (-31.8) = 77.1$ 。反应 $IV \rightarrow$ 最终产物的活化能为 $43.5 - (-42.6) = 86.1$ 。后者的活化能更大，是决定总反应速率的步骤。错误，备选。

本题选 CD。

7. (2018 海南) 过氧化氢 (H_2O_2) 是重要的化工产品，广泛应用于绿色化学合成、医疗消毒等领域。回答下列问题：

(2) $100^\circ C$ 时，在不同金属离子存在下，纯过氧化氢 24 h 的分解率见下表：

离子	加入量/($mg \cdot L^{-1}$)	分解率/%	离子	加入量/($mg \cdot L^{-1}$)	分解率/%
无	—	2	Fe^{3+}	1.0	15
Al^{3+}	10	2	Cu^{2+}	0.1	86
Zn^{2+}	10	10	Cr^{3+}	0.1	96

由上表数据可知，能使过氧化氢分解反应活化能降低最多的离子是_____。贮运过氧化氢时，可选用的容器材质为_____（填标号）。

A. 不锈钢 B. 纯铝 C. 黄铜 D. 铸铁

解析：表格给出了 $100^\circ C$ 时 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等离子催化过氧化氢的分解率。

其中，什么都不加时的分解率为 2%。

Fe^{3+} 的加入量为 $1.0 mg \cdot L^{-1}$ ，分解率为 15%，分解很明显，铁制容器不太适合。

Al^{3+} 和 Zn^{2+} 的加入量为 $10 mg \cdot L^{-1}$ 很大， Al^{3+} 存在时的分解率为 2%，跟什么都不加没有区别，可以用铝制容器来装。 Zn^{2+} 存在时的分解率

为10%，也不太适合。

Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 的加入量都为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 很小，且分解率都很大，因此都不适合。

加入 Cr^{3+} 时过氧化氢的分解率最高，表明反应速率最快，反应活化能降低最多。

选项 A 不锈钢是铁碳混合物，不太适合。

选项 B 纯铝很适合。

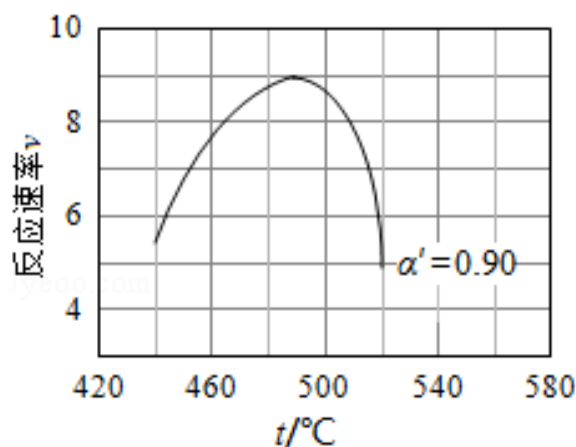
选项 C 黄铜不太适合。

选项 D 铸铁不太适合。

上述材料中，只有 **B** 几乎不催化过氧化氢分解，可以选用。

8. (2020 全国 I) 硫酸是一种重要的基本化工产品。接触法制硫酸生产中的关键工序是 SO_2 的催化氧化： $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{钒催化剂}} \text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。回答下列问题：

(4) 研究表明， SO_2 催化氧化的反应速率方程为 $v = k\left(\frac{\alpha}{\alpha'} - 1\right)^{0.8}(1 - n\alpha')$ 。式中： k 为反应速率常数，随温度 t 升高而增大； α 为 SO_2 平衡转化率， α' 为某时刻 SO_2 转化率， n 为常数。在 $\alpha' = 0.90$ 时，将一系列温度下的 k 、 α 值代入上述速率方程，得到 $v \sim t$ 曲线，如图所示。



曲线上 v 最大值所对应温度成为该 α' 下反应的最适宜温度 t_m 。
 $t < t_m$ 时, v 逐渐提高; $t > t_m$ 时, v 逐渐下降。原因是_____。

解析: 根据已知条件, 反应速率方程为 $v = k(\frac{\alpha}{\alpha'} - 1)^{0.8}(1 - n\alpha')$, 速率 v 由三个部分相乘得到: k 、 $(\frac{\alpha}{\alpha'} - 1)^{0.8}$ 、 $1 - n\alpha'$ 。

对于 k , 已知 k 随温度升高而增大, 则使得速率 v 增大。

对于 $(\frac{\alpha}{\alpha'} - 1)^{0.8}$, 代入 $\alpha' = 0.90$ 得 $(\frac{\alpha}{0.90} - 1)^{0.8}$, 随 α 增大而增大。由于该反应是放热反应, 因此平衡转化率 α 随温度升高而减小。综上,
 $(\frac{\alpha}{\alpha'} - 1)^{0.8}$ 随温度升高而减小。

$1 - n\alpha' = 1 - 0.90n$ 是定值, 不变。

综上, 升高温度对速率方程中的两个参数有相反的影响。

当 $t < t_m$ 时, 升高温度使得 k 增大对反应速率的提升效果要强于 α 减小使得速率减慢的效果。

当 $t > t_m$ 时, 升高温度使得 k 增大对反应速率的提升效果要弱于 α 减小使得速率减慢的效果。

第七章 化学平衡

化学平衡的题目整体难度较高。一方面时因为化学平衡的影响因素较多，需要考虑到的情况和细节较多，且经常涉及到反应的能量变化和反应速率，由于综合性较强而导致较难。另一方面平衡常数的表达式比较复杂，与之相关的数学计算和公式变形也可能增加难度。

解决化学平衡的题目有两个主要的切入点，一是影响平衡的温度、压强（气体分子数变化的反应）、添加或取出反应物或产物等影响平衡的因素的作用规律，二是平衡常数的表达式以及仅随温度变化的具体平衡常数。

解决化学平衡的题目需要较强的分析能力和推理能力，也需要通过充分的做题熟练掌握有关的规律和解题思路。特别是一些较为复杂的题目，花费较长的时间认真分析思考，乃至思路“绕弯路”都是非常值得甚至必要的。

1. (2020 浙江) 5 mL $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液与 1 mL $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 溶液发生反应： $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$ ，达到平衡。下列说法不正确的是()

A. 加入苯，振荡，平衡正向移动

B. 经苯 2 次萃取分离后，在水溶液中加入 KSCN，溶液呈血红色，表明该化学反应存在限度

C. 加入 FeSO_4 固体，平衡逆向移动

D. 该反应的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{Fe}^{2+})}{c^2(\text{Fe}^{3+}) \times c^2(\text{I}^{-})}$

解析：本题考察溶液中的氧化还原反应与化学平衡。

题干中的反应为 $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$ ，都是溶解于水的状态。逐个分析判断各选项：

选项 A, 由于产物 I_2 易溶于苯, 因此加入苯并振荡后, 水溶液中的 I_2 减少, 平衡向正反应方向移动。正确, 排除。

选项 B, 经两次萃取分离后, 可认为 I_2 都被提取到有机相, 该反应已经不能再进行。若加入 KSCN 溶液呈血红色, 说明还有 Fe^{3+} , 即反应物并没有被全部耗尽, 说明反应存在限度。正确, 排除。

选项 C, 加入 $FeSO_4$ 固体, 产物 Fe^{2+} 的浓度增大, 平衡向逆反应方向移动。正确, 排除。

选项 D, 由于产物中的 I_2 以溶解状态(aq)存在, 因此需要出现在平衡常数的表达式中, 应为: $K = \frac{c^2(Fe^{2+}) \times c(I_2)}{c^2(Fe^{3+}) \times c^2(I^-)}$ 。错误, 备选。

本题选 D。

2. (2017 天津) 常压下羰基化法精炼镍的原理为:
 $Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$ 。230 °C 时, 该反应的平衡常数 $K = 2 \times 10^{-5}$ 。
已知: $Ni(CO)_4$ 的沸点为 42.2 °C, 固体杂质不参与反应。

第一阶段: 将粗镍与 CO 反应转化成气态 $Ni(CO)_4$;

第二阶段: 将第一阶段反应后的气体分离出来, 加热至 230 °C 制得高纯镍。

下列判断正确的是 ()

- A. 增加 $c(CO)$, 平衡向正向移动, 反应的平衡常数增大
- B. 第一阶段, 在 30 °C 和 50 °C 两者之间选择反应温度, 选 c
- C. 第二阶段, $Ni(CO)_4$ 分解率较低
- D. 该反应达到平衡时, $v_{生成}[Ni(CO)_4] = 4v_{生成}(CO)$

解析: 已知羰基化法精炼镍的原理为 $Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$, 该反应由固体镍与一氧化碳气体反应, 生成配合物气体。反应前后气体分子数减少, 因此增大压强有利于正反应。

工艺分为两个阶段。第一阶段就是上述化学反应，把镍变成气态配合物。第二阶段是将气体分离后再加热，让逆反应进行，得到纯镍。

逐个分析判断各选项：

选项 A，增加 $c(\text{CO})$ ，平衡向正向移动，但反应平衡常数不变。错误，排除。

选项 B，第二阶段需要将气体分离出来，因此需要能让温度高于 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的沸点，应选 50°C 。正确，备选。

选项 C，合成反应在 230°C 时的平衡常数 $K = 2 \times 10^{-5}$ 很小，反过来分解反应的平衡常数为 $K' = 1/K = 5 \times 10^4$ 很大，因此 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分解率很高。错误，排除。

选项 D，反应达到平衡时，正反应与逆反应速率相同。对正反应， $v_{\text{正}} = v_{\text{生成}}[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 。对逆反应， $v_{\text{逆}} = \frac{v_{\text{生成}}(\text{CO})}{4}$ 。应为 $v_{\text{生成}}[\text{Ni}(\text{CO})_4] = \frac{v_{\text{生成}}(\text{CO})}{4}$ 。错误，排除。

本题选 B。

3. (2020 北京) 一定温度下，反应 $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 在密闭容器中达到平衡时，测得 $c(\text{I}_2) = 0.11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{HI}) = 0.78 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。相同温度下，按下列 4 组初始浓度进行实验，反应逆向进行的是(注： $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

	A	B	C	D
$c(\text{I}_2) / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.00	0.22	0.44	0.11
$c(\text{H}_2) / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.00	0.22	0.44	0.44
$c(\text{HI}) / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.00	1.56	4.00	1.56

A. A

B. B

C. C

D. D

解析：本题考察化学平衡，涉及的反应为 $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ ，反应前后气体体积不发生变化，因此改变压强对平衡无影响，相同温

度下反应的平衡常数相同,可通过比较反应商与平衡常数判断反应进行的方向。

但已知条件中只知道 I_2 与 HI 的浓度, H_2 的浓度未知,先作为参数留着待观察。此外,只需确认各组数据的单位一致即可,不用特地都化为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\text{将题干中的数据代入平衡常数的表达式: } K = \frac{0.78^2}{0.11c(H_2)} \approx \frac{5.5}{c(H_2)}$$

$$\text{选项 A 的反应商为: } Q_A = \frac{1^2}{1 \times 1} = 1$$

$$\text{选项 B 的反应商为: } Q_B = \frac{1.56^2}{0.22 \times 0.22} = \left(\frac{1.56}{0.22}\right)^2 \approx 7^2 = 49$$

$$\text{选项 C 的反应商为: } Q_C = \frac{4^2}{0.44 \times 0.44} = \left(\frac{4}{0.44}\right)^2 \approx 9^2 = 81$$

$$\text{选项 D 的反应商为: } Q_D = \frac{1.56^2}{0.44 \times 0.11} = \frac{1}{4} \times \left(\frac{1.56}{0.11}\right)^2 \approx \frac{14^2}{4} = 49$$

由于不知道平衡常数 K 的确切数值,只能根据反应商 Q 判断: Q 越大,说明正反应的进度越大,即产物的浓度相对于反应物越高,越有可能进行逆反应。四个选项中反应商最大的为 C。

本题选 C。

4. (2018 天津) 室温下,向圆底烧瓶中加入 $1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和含 1 mol HBr 的氢溴酸,溶液中发生反应: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$,充分反应后达到平衡。已知常压下, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的沸点分别为 38.4°C 和 78.5°C 。下列有关叙述错误的是 ()

- A. 加入 NaOH , 可增大乙醇的物质的量
- B. 增大 HBr 浓度, 有利于生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$
- C. 若反应物均增大至 2 mol , 则两种反应物平衡转化率之比不变
- D. 若起始温度提高至 60°C , 可缩短反应达到平衡的时间

解析: 已知反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$, 且反应物的投料比

为1:1,与方程式中的系数相同。还已知 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OBr}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的沸点分别为 38.4°C 和 78.5°C ,其指南者较容易蒸发。

分析判断各选项:

选项 A,加入 NaOH 可消耗 HBr ,令平衡向逆反应方向移动,增大乙醇的物质的量。正确,排除。

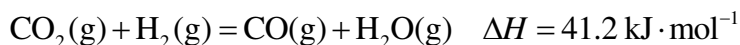
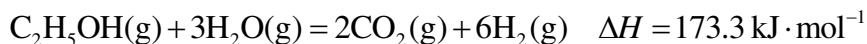
选项 B,增大一种反应物 HBr 的浓度,有利于生成产物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 。正确,排除。

选项 C,温度不变,反应平衡不变,且反应物的投料比与方程式中的系数相同,等比例增大不改变反应物的平衡转化率。正确,排除。

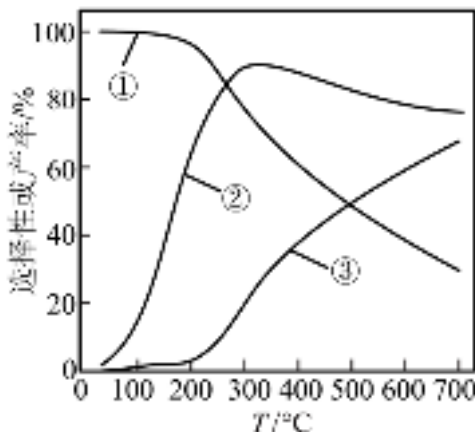
选项 D,若起始温度提高至 60°C ,该温度比产物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 的沸点高,导致产物被蒸出,平衡发生变化,反应很可能进行完全,反应达到平衡的时间有可能延长。错误,备选。

本题选 D。

5. (2022 江苏) 乙醇-水催化重整可获得 H_2 , 其主要反应为



在 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $n_{\text{始}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):n_{\text{始}}(\text{H}_2\text{O})=1:3$ 时,若仅考虑上述反应,平衡时 CO_2 和 CO 的选择性及 H_2 的产率随温度的变化如图所示。



$$\text{CO的选择性} = \frac{n_{\text{生成}}(\text{CO})}{n_{\text{生成}}(\text{CO}_2) + n_{\text{生成}}(\text{CO})} \times 100\%$$

下列说法正确的是 ()

- A. 图中曲线①表示平衡时 H_2 产率随温度的变化
- B. 升高温度, 平衡时 CO 的选择性增大
- C. 一定温度下, 增大 $\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{H}_2\text{O})}$ 可提高乙醇平衡转化率
- D. 一定温度下, 加入 $\text{CaO}(\text{s})$ 或选用高效催化剂, 均能提高平衡时 H_2 产率

解析: 已知乙醇-水催化重整可获得 H_2 , 主要涉及两个反应:

第一个反应是乙醇与水反应, 生成二氧化碳和氢气, 每摩尔反应吸收 173.3 kJ 能量。

第二个反应是二氧化碳与氢气反应, 生成一氧化碳和水, 每摩尔反应吸收 41.2 kJ 能量。

题目还给出了一定压强和投料比下, 平衡时 CO_2 和 CO 的选择性及 H_2 的产率随温度的变化的关系, 共涉及三个物理量随温度变化: 平衡时 CO_2 的选择性、平衡时 CO 的选择性、 H_2 的产率。题目给出了“选择性”的定义式, 就是二氧化碳和一氧化碳之间的比例关系。因此 CO_2 的选择性与 CO 的选择性是“此消彼长”的关系, 和为 100%。

由于变量是温度, 先从反应的角度简单分析下:

第一个反应是由乙醇和水生成二氧化碳和氢气。第二个反应的反应物是第一个反应的产物, 产物是一氧化碳和水。因此第二个反应进行得越多, 则 CO_2 的选择性越小, CO 的选择性越大。

另外, H_2 和 CO_2 同时是第一个反应的产物, 同时是第二个反应的反应物, 且系数之比都是 1:1, 因此二者含量的升降应当是同步的。

两个反应都是吸热反应, 因此升高反应都有利于两个反应的进行。第一个反应的产物是第二个反应的反应物, 因此第二个反应的变化幅

度应该比第一个反应小。

图中共有三条曲线，曲线①在低温下是100%，随温度升高持续下降。曲线②在低温下接近0，随温度升高而上升，到300℃左右开始缓慢下降。曲线③在低温下也接近0，随温度升高而上升，上升得比②滞后，但是没有下降。

曲线①和③基本符合“此消彼长”且和为100%的关系，因此是CO₂的选择性和CO的选择性。由于温度升高有利于第二个反应进行，有更大比例的CO₂转化为CO，因此升高的曲线③表示CO的选择性，降低的曲线①表示CO₂的选择性。

剩下的曲线②只能是H₂的产率，可以解释为：升高温度有利于第一个反应进行，H₂的产率升高。当到达较高温度时，第一个反应已经进行得较完全，随着第二个反应进行得越来越多，H₂开始被消耗，导致产率降低。

根据上述信息，逐个分析判断各选项：

选项 A，图中曲线①应当表示CO₂的选择性随温度的变化。错误，排除。

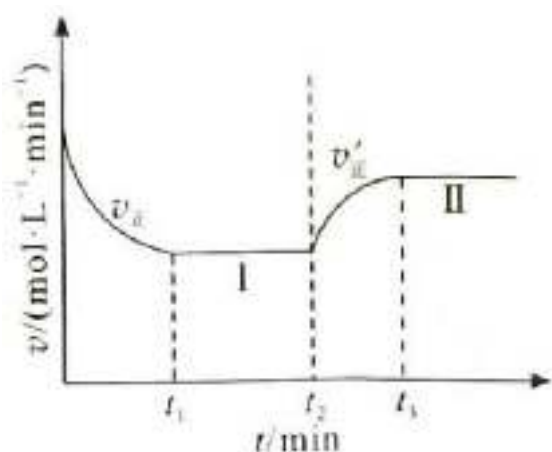
选项 B，曲线③表示CO的选择性随温度的变化，根据曲线可知平衡时CO的选择性增大。正确，备选。

选项 C，第一个反应中，乙醇与水是反应物，增大 $\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{H}_2\text{O})}$ 相当于增大了乙醇的用量，有利于提高水的平衡转化率，会降低乙醇的平衡转化率。错误，排除。

选项 D，使用催化剂只能改变反应速率，不改变化学平衡。错误，排除。

本题选 B。

6. (2021 湖南) 已知: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 3C(g)$ $\Delta H < 0$, 向一恒温恒容的密闭容器中充入 1 mol A 和 3 mol B 发生反应, t_1 时达到平衡状态, 在 t_2 时改变某一条件, t_3 时重新达到平衡状态 II, 正反应速率随时间的变化如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. 容器内压强不变, 表明反应达到平衡
- B. t_2 时改变条件: 向容器中加入 C
- C. 平衡时 A 的体积分数 φ : $\varphi(\text{II}) > \varphi(\text{I})$
- D. 平衡常数 K : $K(\text{II}) > K(\text{I})$

解析: 已知一个放热反应, 根据各反应物和产物的系数可知, 反应前后气体分子数不变, 因此压强对反应无影响。

题图为正反应速率随时间变化的关系, 横坐标是时间, 纵坐标是正反应速率。还已知 t_1 时达到平衡状态, 在 t_2 时改变某一条件, t_3 时重新达到平衡状态 II。

观察题图, $0 \sim t_1$ 阶段, 曲线平缓下降, 正反应速率逐渐降低, 应当是反应正常进行, 反应物浓度降低所致。

$t_1 \sim t_2$ 阶段, 曲线水平不断, 题目也明确了 t_1 时达到平衡状态, 此时正逆反应速率相等且不变。

t_2 时改变某一条件, 正反应速率缓缓上升。由于反应气体分子数不变, 因此不是压强。反应速率没有突变, 也没有突然改变温度或加入反应物, 可能是加入了产物。

t_3 时重新达到平衡状态，正反应和逆反应速率再次相等且不变。由于物质的浓度增大，所以比之前要大。

根据上述信息，逐个分析判断各选项：

选项 A，由于反应前后气体分子数不变，因此压强始终不变，不能表明反应是否达到平衡。错误，排除。

选项 B， t_2 时正反应速率缓慢增大，应当是加入了产物，使得逆反应速率骤然增大然后缓慢减小，正反应速率缓慢增大。正确，备选。

选项 C，由于只是加入了产物，没有改变温度，反应的平衡常数不变，即 $K = \frac{c^3(\text{C})}{c(\text{A}) \cdot c^2(\text{B})}$ 不变。

如果加入的反应物 A 和 B 的投料比与反应方程式中的系数比相同，那么加入 C 前后平衡时各物质的百分数不变。但是本题中 B 的投料是过量的，因此不符合上述规律，情况更加负责。

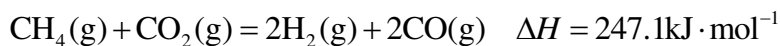
加入 1 mol A 和 3 mol B 达到的平衡，与加入 1 mol B 和 3 mol C 后达到的平衡相同。将题目中的平衡与只加入 3 mol C 时达到的平衡比较，由于额外多了 B，额外的 B 会再反应掉一些 A，导致平衡后 A 和 C 的体积分数略小于只加入 3 mol C 的情况。

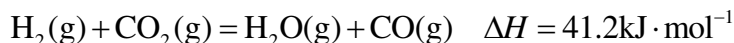
随着再次加入 C，额外加入的 1 mol B 的影响减小，导致平衡后 A 被消耗从而平衡时 A 的体积分数略小的程度减小，因此 A 的体积分数将变大。正确，备选。

选项 D，由于温度没有改变，因此平衡常数不变，应为 $K(\text{II}) = K(\text{I})$ 。错误，排除。

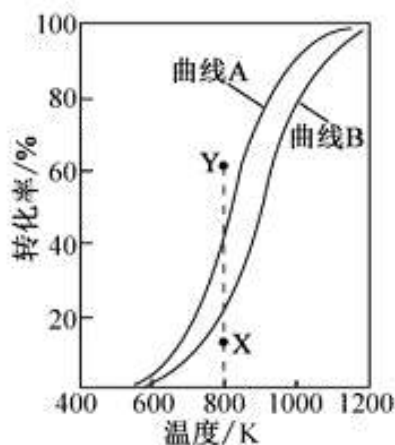
本题选 BC。

7. (2020 江苏) CH_4 与 CO_2 重整生成 H_2 和 CO 的过程中主要发生下列反应





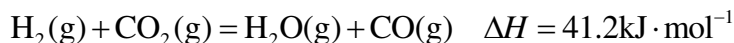
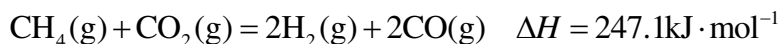
在恒压、反应物起始物质的量比 $n(\text{CH}_4):n(\text{CO}_2)=1:1$ 条件下, CH_4 和 CO_2 的平衡转化率随温度变化的曲线如图所示。下列有关说法正确的是



- A. 升高温度、增大压强均有利于提高 CH_4 的平衡转化率
- B. 曲线 B 表示 CH_4 的平衡转化率随温度的变化
- C. 相同条件下, 改用高效催化剂能使曲线 A 和曲线 B 相重叠
- D. 恒压、800 K、 $n(\text{CH}_4):n(\text{CH}_4):n(\text{CO}_2)=1:1$ 条件下, 反应至 CH_4 转化率达到 X 点的值, 改变除温度外的特定条件继续反应, CH_4 转化率能达到 Y 点的值

解析: 本题主要考察反应的热效应、化学平衡、反应速率、反应方向等知识。

根据已知信息, 主要涉及两个反应:



观察两个反应的反应物和产物可得: 第一个反应的产物 H_2 是第二个反应的反应物, 且两个反应具有共同的反应物 CO_2 与产物 CO 。

这两个反应都是吸热反应, 因此升高温度有利于平衡向正方向移动。由于第一个反应的吸热远大于第二个, 因此升高温度更有利于第一个反应进行。

此外，第一个反应前后气体分子数增多，因此增大压强有利于平衡向逆反应方向移动。第二个反应前后气体分子数不变，改变压强对平衡无影响。

题目还已知反应条件为恒压条件，且反应物起始物质的量比为 $n(\text{CH}_4):n(\text{CO}_2)=1:1$ ，因此可以设 $n(\text{CH}_4)=n(\text{CO}_2)=a\text{ mol}$ 。

最后，题目给出了 CH_4 和 CO_2 的平衡转化率随温度变化的曲线图，曲线 A 和 B 分别表示 CH_4 的转化率和 CO_2 的转化率，需要找到它们之间的对应关系。

图中横坐标为温度，纵坐标为转化率，曲线 A 和 B 所表示的都为转化率随温度升高而增大，但曲线 A 增大的速率高于曲线 B。

根据第一个反应方程式的系数可知， CH_4 和 CO_2 的转化率应当相等，但由于发生了第二个反应，只消耗 CO_2 不消耗 CH_4 ，因此 CO_2 的转化率会大于 CH_4 。因此 A 表示 CO_2 的转化率，B 表示 CH_4 的转化率。

下面逐个分析判断各选项：

选项 A，由于第一个反应是吸热反应，且反应前后气体分子数增多，因此升高温度、减小压强有利于提高 CH_4 的转化率。错误，排除。

选项 B，根据前面的分析。正确，备选。

选项 C，催化剂只改变反应速率，不改变反应平衡。错误，排除。

选项 D，图中标出了 800K 的点 X 和 Y 点。当 CH_4 的转化率达到 X 点时，反应没有平衡，X 低于曲线 B，该点 CH_4 的实际转化率低于 800 K 的平衡转化率，反应会进一步进行。Y 点的平衡转化率高于曲线 B，该点 CH_4 的实际转化率高于 800 K 平衡转化率。

若要令 CH_4 的平衡转化率从 X 点达到 Y 点，且不改变温度的话，可以从改变压强入手，降低压强即可增大 CH_4 的平衡转化率。正确，备选。

本题选 BD。

8. (2017 江苏) (双选) 温度为 T_1 时, 在三个容积均为 1L 的恒容密闭容器中仅发生反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ (正反应吸热)。实验测得: $v_{\text{正}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{正}}c^2(\text{NO}_2)$, $v_{\text{逆}} = v(\text{NO})_{\text{消耗}} = 2v(\text{O}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{逆}}c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数, 受温度影响。下列说法正确的是 ()

容器 编号	物质的起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)			物质的平衡浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
	$c(\text{NO}_2)$	$c(\text{NO})$	$c(\text{O}_2)$	$c(\text{O}_2)$
I	0.6	0	0	0.2
II	0.3	0.5	0.2	
III	0	0.5	0.35	

- A. 达平衡时, 容器I与容器II中的总压强之比为 4:5
- B. 达平衡时, 容器II中 $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}_2)}$ 比容器I大
- C. 达平衡时, 容器III中 NO 的体积分数小于 50%
- D. 当温度改变为 T_2 时, 若 $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$, 则 $T_2 > T_1$

解析: 已知在三个容积相同的容器中发生同一个吸热反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 由于温度相同, 因此平衡常数也应当相同。

还已知正反应的速率可以表示为 $v_{\text{正}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{正}}c^2(\text{NO}_2)$, 与 NO_2 浓度的平方成正比。逆反应的速率可以表示为 $v_{\text{逆}} = v(\text{NO})_{\text{消耗}} = 2v(\text{O}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{逆}}c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$, 与 NO 浓度平方和 O_2 浓度的乘积。速率常数 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 受温度影响。

表格中是三个容器中各物质的起始浓度。I 中的数据最充分, 可以求得平衡常数。 NO_2 的起始浓度为 0.6, O_2 的平衡浓度为 0.2, 根据方程式中各物质的系数可知, NO 的平衡浓度为 0.4, NO_2 消耗的浓度为 0.4, 平衡浓度为 0.2, 因此该温度下的平衡常数为 $K = \frac{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO}_2)}$

$$= \frac{0.4^2 \times 0.2}{0.2^2} = 0.8。$$

对于 II, 先把 NO_2 都换算成 NO 和 O_2 , 相当于 0.8 的 NO 和 0.35 的 O_2 ,

假设平衡时 NO_2 的浓度为 x ，则 NO 的浓度为 $0.8-x$ ， O_2 的浓度为 $0.35-0.5x$ 。代入平衡常数表达式得：
$$\frac{(0.8-x)^2(0.35-0.5x)}{x^2}=0.8。$$
有些复杂，先不解了。

对于III同理。

由于上述具体计算极其麻烦，应该不是恰当的分析思路。为便于比较，把三组容器中的物质都换算为 NO 和 O_2 ，尝试用半定量半定性的方法分析推断：

I：0.6 mol NO 和 0.30 mol O_2

II：0.8 mol NO 和 0.35 mol O_2

III：0.5 mol NO 和 0.35 mol O_2

可以看出，II比I两种物质的含量都多，II比III所含的 NO 多。

逐个分析判断各选项：

选项 A，达平衡时，容器I中气体的物质的量为 $0.4+0.2+0.2=0.8$ 。容器II中当前气体的物质的量为 $0.3+0.5+0.2=1.0$ ，初始状态与容器I的气体物质的量之比为4:5。此时容器II中的反应商为 $Q=\frac{0.5^2 \times 0.2}{0.3^2}=\frac{5}{9}$ ，未达到平衡，还将进行反应，导致气体的物质的量改变，因此平衡后压强之比不是4:5。错误，排除。

选项 B，起始状态时，容器II的 $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO})}=\frac{0.35}{0.8}=\frac{7}{16}$ ，容器I的为 $\frac{0.3}{0.6}=\frac{1}{2}=\frac{8}{16}$ 。即容器II中 O_2 在反应物中的占比更低，因此平衡后容器II中 O_2 与产物 NO_2 的比例也更低。错误，排除。

选项 C，容器I中达平衡时 NO 的体积分数为 $\frac{0.4}{0.2+0.4+0.2}=50\%$ 。容器III中 NO 比I少， O_2 比I多，达到平衡后剩余更多的 O_2 和更少的 NO ，因此 NO 的体积分数小于50%。正确，备选。

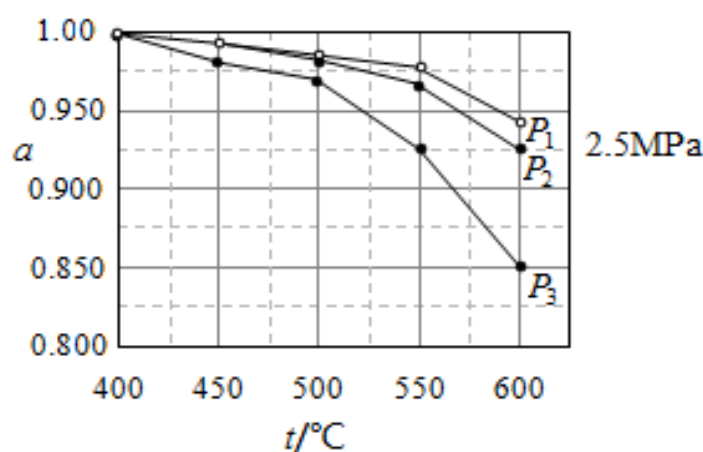
选项 D，已知正反应吸热。根据反应速率表达式和I中数据，平衡

时正反应速率为 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c^2(\text{NO}_2) = k_{\text{正}} \times 0.2^2 = 0.04k_{\text{正}}$ ，逆反应速率为 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2) = k_{\text{逆}} \times 0.4^2 \times 0.2 = 0.032k_{\text{逆}}$ 。由平衡时正逆反应速率相等得： $0.04k_{\text{正}} = 0.032k_{\text{逆}}$ ， $k_{\text{正}} = 0.8k_{\text{逆}}$ 即 T_1 时 $k_{\text{正}} < k_{\text{逆}}$ 。

若当温度改变为 T_2 时 $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$ ，正反应速率提高得比逆反应速率的幅度更大，平衡向正反应方向移动。由于正反应吸热，因此调整后的温度升高，则 $T_2 > T_1$ 。正确，备选。

本题选 CD。

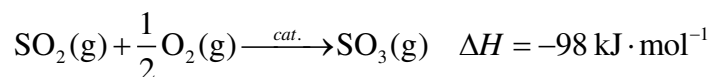
9. (2020 全国I) 硫酸是一种重要的基本化工产品。接触法制硫酸生产中的关键工序是 SO_2 的催化氧化： $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{钒催化剂}} \text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。回答下列问题：



(2) 当 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2(\text{g})$ 起始的物质的量分数分别为 7.5%、10.5% 和 82% 时，在 0.5 MPa、2.5 MPa 和 5.0 MPa 压强下， SO_2 平衡转化率 α 随温度的变化如图所示。反应在 5.0 MPa、550 °C 时的 $\alpha = \underline{\hspace{1cm}}$ ，判断的依据是 $\underline{\hspace{1cm}}$ 。影响 α 的因素有 $\underline{\hspace{1cm}}$ 。

(3) 将组成 (物质的量分数) 为 $2m\% \text{SO}_2(\text{g})$ 、 $m\% \text{O}_2(\text{g})$ 和 $q\% \text{N}_2(\text{g})$ 的气体通入反应器，在温度 t 、压强 p 条件下进行反应。平衡时，若 SO_2 转化率为 α ，则 SO_3 压强为 $\underline{\hspace{1cm}}$ ，平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{1cm}}$ (以分压表示，分压 = 总压 \times 物质的量分数)。

解析：本题考察化学反应的进度和化学平衡。反应为：



简单分析：所有反应物和产物都是气体，反应前后气体总体积减小，反应放热，反应需在催化剂下进行。

逐个分析解答各小问：

(2) 由于该反应的气体体积减小的反应，因此压强越大，反应进行得越完全。又由于该反应为放热反应，因此温度越低，反应进行得越完全。

图(b)中，曲线越高表示反应进行的约完全，5.0 MPa 是三个压强中最大的，因此应当对应最高的曲线，即 p_1 。

从图中可读出：曲线 p_1 在 550°C 应的平衡转化率在 0.950 和 1.00 正中间，应为 0.975。

判断的依据如上所述：该反应为气体体积减小的反应，增大压强有利于平衡向右移动。

对于任何一般的化学反应，温度总是影响平衡的因素。

对于气体体积变化的反应，压强也是影响平衡的因素。

由于 α 表示转化率，而不是平衡常数，平衡常数与反应物起始浓度无关，但转化率与各成分的起始浓度有关。不要遗漏了反应物起始浓度。

综上，影响 α 的因素有温度、压强、反应物起始浓度。

(3) 为便于计算，假设反应物的总的物质的量为 100 mol，则 SO_2 的物质的量为 $2m$ mol， O_2 的物质的量为 m mol， N_2 的物质的量为 q mol。

且有关系： $2m + m + q = 100$ ，即： $q = 100 - 3m$

列出下页中的表格：

	SO ₂	+	$\frac{1}{2}$ O ₂	$\xrightarrow{\text{cat.}}$	SO ₃
起始量	2m		m		0
转化量					
平衡量					

代入SO₂转化率为 α 可得:

	SO ₂	+	$\frac{1}{2}$ O ₂	$\xrightarrow{\text{cat.}}$	SO ₃
起始量	2m		m		0
转化量	2m α				
平衡量	2m(1- α)				

根据各反应物和产物的系数比可得:

	SO ₂	+	$\frac{1}{2}$ O ₂	$\xrightarrow{\text{cat.}}$	SO ₃
起始量	2m		m		0
转化量	2m α		m α		2m α
平衡量	2m(1- α)		m(1- α)		2m α

平衡后, 气体组成为: q mol N₂, $2m(1-\alpha)$ mol SO₂, $m(1-\alpha)$ mol O₂, $2m\alpha$ mol SO₃ mol。

各气体的压强与总压强的比值等于它的物质的量所占百分比, 因此SO₃的压强为: $p \cdot \frac{2m\alpha}{q + 2m(1-\alpha) + m(1-\alpha) + 2m\alpha} = \frac{2m\alpha p}{q + 3m - m\alpha}$

代入 $q = 100 - 3m$ 得: SO₃的压强为 $\frac{2m\alpha p}{100 - m\alpha}$ 。

平衡常数为:

$$K_p = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2)p^{1/2}(\text{O}_2)}$$

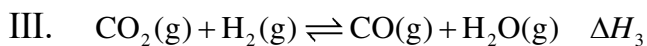
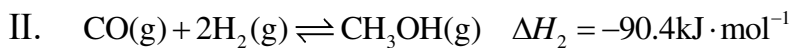
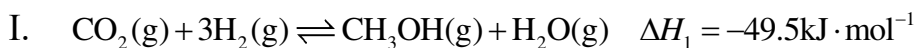
$$\text{SO}_2 \text{ 的压强为 } p(\text{SO}_2) = \frac{2m(1-\alpha)}{100 - m\alpha} p$$

$$\text{O}_2 \text{ 的压强为 } p(\text{O}_2) = \frac{m(1-\alpha)}{100 - m\alpha} p$$

$$\text{平衡常数为: } K_p = \frac{\frac{2m\alpha p}{100-m\alpha}}{\frac{2m(1-\alpha)}{100-m\alpha} p \sqrt{\frac{m(1-\alpha)}{100-m\alpha} p}}$$

$$\text{化简得: } K_p = \frac{\alpha(100-m\alpha)^{0.5}}{m^{0.5}(1-\alpha)^{1.5} p^{0.5}}$$

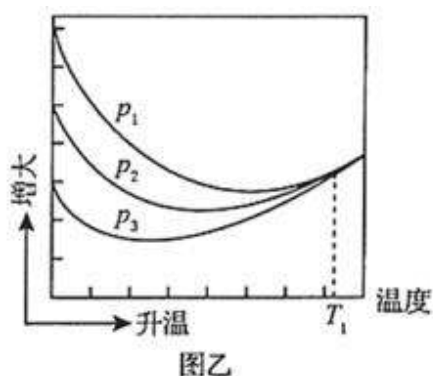
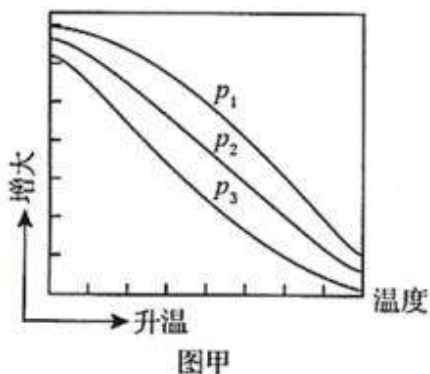
10. (2020 山东) 探究 CH_3OH 合成反应化学平衡的影响因素, 有利于提高 CH_3OH 的产率。以 CO_2 、 H_2 为原料合成 CH_3OH 涉及主要反应如下:



回答下列问题:

(2) 一定条件下, 向体积为 $V \text{ L}$ 的恒容密闭容器中通入 1 mol CO_2 和 3 mol H_2 发生上述反应, 达到平衡时, 容器中 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 为 $a \text{ mol}$, CO 为 $b \text{ mol}$, 此时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(用含 a 、 b 、 V 的代数式表示, 下同), 反应 III 的平衡常数为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(3) 不同压强下, 按照 $n(\text{CO}_2):n(\text{H}_2)=1:3$ 投料, 实验测定 CO_2 的平衡转化率和 CH_3OH 的平衡产率随温度的变化关系如下图所示。



$$\text{已知: } \text{CO}_2 \text{ 的平衡转化率} = \frac{n(\text{CO}_2)_{\text{初始}} - n(\text{CO}_2)_{\text{平衡}}}{n(\text{CO}_2)_{\text{初始}}} \times 100\%$$

$$\text{CH}_3\text{OH 的平衡产率} = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{平衡}}}{n(\text{CO}_2)_{\text{初始}}} \times 100\%$$

其中纵坐标表示 CO_2 平衡转化率的是图_____ (填“甲”或“乙”); 压强 p_1 、 p_2 、 p_3 由大到小的顺序为_____; 图乙中 T_1 温度时, 三条曲线几乎交于一点的原因是_____。

(4) 为同时提高 CO_2 的平衡转化率和 CH_3OH 的平衡产率, 应选择
的反应条件为_____ (填标号)。

- A. 低温、高压 B. 高温、低压
C. 低温、低压 D. 高温、高压

解析: 题干明确本题主要涉及化学平衡。具体反应为 CH_3OH 的合成反应, 并给出了合成的主要反应。

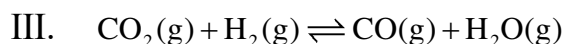
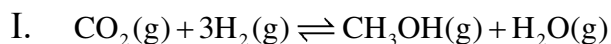
第一个反应为 CO_2 和 H_2 合成 CH_3OH , 产物还有 H_2O , 反应释放热量。

第二个反应为 CO 和 H_2 直接合成 CH_3OH , 没有其他产物, 反应也释放热量, 且生成相同物质的量的 CH_3OH 时, 放热为第一个反应的两倍。

第三个反应为 CO_2 和 H_2 生成 CO 和 H_2O 的可逆反应, 应当为逆反应。反应热未知, 但可根据前两个反应计算求得。

下面逐个分析解决各小问。

(2) 根据已知信息, 该系统可发生三个反应, 看起来很复杂。但其实初始反应物 CO_2 和 H_2 只发生两个反应:



反应 I = 反应 III + 反应 II。

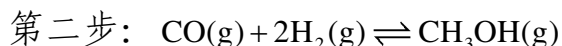
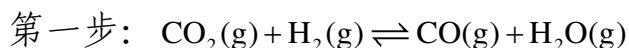
该反应可看作:

反应 I 表示: CO_2 和 H_2 按照 1:3 的比例反应, 则生成 CH_3OH 和 H_2O ;

反应 III 表示 CO_2 和 H_2 按照 1:1 的比例反应, 则生成 CO 和 H_2O ;

至于反应II: CO和H₂按照1:2的比例生成, 相当于在先发生反应III反应不完全的基础上, 又继续反应完全了。即: 每发生一个反应II, 相当于把一个反应III变为一个反应I, 反应II只是个“中间态”。因此只需要考虑反应I和III即可。

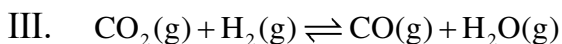
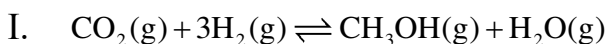
换个角度, 可将反应I看作两步反应:



因此只考虑反应II和反应III也可以。

此外, 由于这三个反应之间, 可由任意两个反应通过加法或减法得到另一个反应, 因此所有涉及到的物质都出现在至少两个反应中, 因此只需要用两个反应就能求得该系统中所有物质的含量。

这里只考虑反应I和反应III:



初始状态为: 1 mol CO₂ 和 3 mol H₂。

达到平衡时, CH₃OH 为 a mol, CO 为 b mol。

假设平衡时第一个反应进行了 x mol, 第二个反应进行了 y mol。

由于只有第一个反应生成CH₃OH, 第二个反应不涉及CH₃OH, 由此可得 $x = a$ 。

由于只有第二个反应生成CO, 第一个反应不涉及CO, 由此可得 $y = b$ 。

第一个反应生成1分子H₂O, 第二个反应也生成1分子H₂O, 因此H₂O的物质的量为 $a + b$ mol, 于是H₂O(g)的浓度为 $\frac{a+b}{V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

反应III的平衡常数的表达式为: $K = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}$

其中, $c(\text{CO}) = \frac{b}{V}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a+b}{V}$ 。

第一个和第二个反应各消耗1分子 CO_2 ，因此 $c(\text{CO}_2) = \frac{1-a-b}{V}$

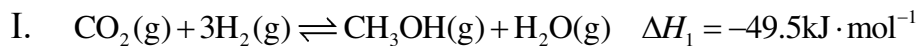
第一个反应消耗3分子 H_2 ，第二个反应消耗1分子 H_2 ，因此 $c(\text{H}_2) = \frac{3-3a-b}{V}$

$$\text{代入平衡常数表达式得: } K = \frac{\frac{b}{V} \cdot \frac{a+b}{V}}{\frac{1-a-b}{V} \cdot \frac{3-3a-b}{V}} = \frac{b(a+b)}{(1-a-b)(3-3a-b)}$$

(3) 反应I放热最多，反应II放热较少，反应III吸热。升高温度有利于反应III，很不利于反应I，较不利于II。

反应I气体分子数减少最多，反应II气体分子数减少较少，反应III气体分子数不变。升高压强很有利于反应I，较有利于反应II，对反应III没区别。

以上分析其实有些多余。因为在第(2)问中已经分析，该系统可简单看作只有反应I和反应III，即完全反应和不完全反应。反应II只是从I到III的“中间反应”。因此只需要分析反应I和III即可。



III. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_3 = +40.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (第(1)问求得)

题目已知两幅图分别为 CO_2 的转化率和 CH_3OH 的产率，现在需要确定对应关系。

根据反应I和III的反应热可知，只有反应I生成 CH_3OH ，因此 CH_3OH 的产率随温度升高而下降。

而反应I和III都消耗 CO_2 ，升高温度有利于反应III发生消耗 CO_2 ，降低温度有利于反应I发生消耗 CO_2 ，因此 CO_2 的转化率与温度的关系略微复杂。

比较两幅图，图甲是很简单的随温度升高而下降，因此为 CH_3OH 的产率。因此表示 CO_2 平衡转化率的是图乙。

反应I的气体分子数减少，反应III不变，因此增大压强有利于 CO_2 的消耗，也有利于 CH_3OH 的生成。压强越大曲线越高： $p_1 > p_2 > p_3$ 。

温度大于等于 T_1 时，曲线相交于一点并重合，说明此时压强对反应无影响，说明此时主要发生反应III，反应I和II几乎不发生。

(4) 按照第(3)问中的分析，反应I是完全反应生成 CH_3OH 。反应III是不完全反应，反应II是从不完全到完全的中间反应。

若要同时提高 CO_2 的转化率和 CH_3OH 的产率，需要尽可能有利于反应I，不需要考虑II和III。I是放热反应，需要低温；反应前后气体分子数减少，需要高压。

本题选 A。

解决本题的关键为“化繁为简”，要能分析出给出的三个化学反应的关系，根据 $\text{I}=\text{II}+\text{III}$ ，从而简化条件，只考虑其中两个。

本题也可以从分步反应的角度，只考虑II和III：

- (1) 一部分 CO_2 和 H_2 不反应；
- (2) 一部分 CO_2 和 H_2 发生反应III生成 CO 和 H_2O
- (3) 一部分反应III生成的 CO 继续与 H_2 反应生成 CH_3OH 。

第八章 水溶液中的平衡

关于水溶液中的平衡的题目大都较复杂，这种复杂来自多个方面。

水溶液中涉及到电离平衡、水解平衡、沉淀溶解、配位平衡等多种平衡，同一离子可能同时涉及多种平衡，使得溶液的实际情况变得复杂。

高中阶段学习的阴阳离子较多，离子之间的沉淀、溶解、结合、氧化还原等反应也较多，需要牢固掌握的知识也较多，增加了记忆的难度。

化学平衡的表达式本身较为复杂，涉及到多个参数的加减乘除和对数、指数等复杂运算，以及涉及多个未知数的复杂方程组，再加上平衡计算中有时涉及近似处理，使得计算起来较复杂。

水溶液中的平衡除了纯理论计算外，有时还涉及中和滴定、酸碱度的测量、颜色变化等实验操作的问题，理论与实验的相互交错使得分析问题的需要考虑的方面变得复杂。

虽然水溶液中的平衡的题目大都很复杂，但也有常用的切入点，就是涉及到的等式关系，主要包括元素守恒和电荷守恒，以及平衡表达式。根据题目信息，建立等式关系，联立等式关系，解出相应的数值，或推导出可以进行比较的不等式。

水溶液中的平衡的题目不仅复杂程度比较高，题目类型也异常丰富，并没有几种固定的“常见题型”，看上去相似的形式里其实蕴含着大量细小又关键的变化，因此需要进行远多于其他章节的做题练习，并且练习过程中要非常耐心细心地抽丝剥茧地分析，不断尝试新的切入点和思路。

1. (2022 浙江) 25°C 时, 苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 的 $K_a = 1.0 \times 10^{-10}$, 下列说法正确的是 ()

A. 相同温度下, 等 pH 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 和 CH_3COONa 溶液中, $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

B. 将浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 和 NaOH 溶液加热, 两种溶液的 pH 均变大

C. 25°C 时, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 溶液与 NaOH 溶液混合, 测得 $\text{pH} = 10.00$, 则此时溶液中 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$

D. 25°C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中加入少量 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 固体, 水的电离程度变小

解析: 已知 25°C 时, 苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 的 $K_a = 1.0 \times 10^{-10}$, 即 $\frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = 1.0 \times 10^{-10}$, 根据数值可知其电离程度很小, 仅比水略大。

逐个分析判断各选项:

选项 A, 由于 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 的酸性比 CH_3COOH 弱得多, 因此 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 的水解程度比 CH_3COONa 大得多。要达到相等的 pH, 所需要的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 浓度比 CH_3COONa 低得多, 应为 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 。错误, 排除。

选项 B, 加热有利于弱酸的电离, 不利于弱酸盐的水解, 因此加热后 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 水解程度降低, 由此产生的 OH^- 浓度降低, 导致 pH 减小。错误, 排除。

选项 C, 25°C 时, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 溶液与 NaOH 溶液混合, 测得 $\text{pH} = 10.00$, 即 $c(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以及 $c(\text{OH}^-) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将 $c(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 代入 $K_a = \frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = 1.0 \times 10^{-10}$:

$$\frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) \times 10^{-10}}{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = 1.0 \times 10^{-10}$$

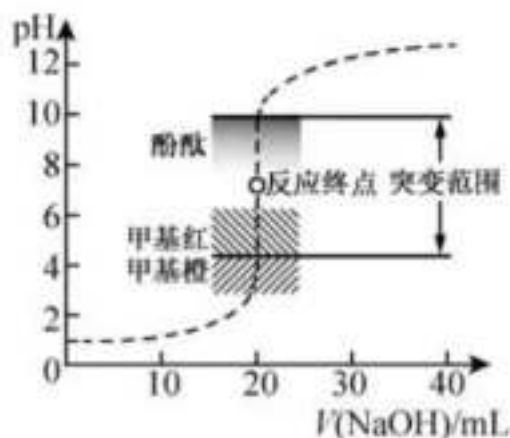
$$\frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)}{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = 1$$

即 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ 。正确，备选。

选项 D， $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 易发生水解，可促进水的电离，因此加入少量 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 固体，水的电离程度变大。错误，排除。

本题选 C。

2. (2020 浙江 1 月) 室温下，向 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中滴加 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，溶液的 pH 随 NaOH 溶液体积的变化如图。已知 $\lg 5 = 0.7$ 。下列说法不正确的是 ()



- A. NaOH 与盐酸恰好完全反应时， $\text{pH} = 7$
- B. 选择变色范围在 pH 突变范围内的指示剂，可减小实验误差
- C. 选择甲基红指示反应终点，误差比甲基橙大
- D. $V(\text{NaOH}) = 30.00 \text{ mL}$ 时， $\text{pH} = 12.3$

解析：已知向 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中滴加 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，这是一元强酸和一元强碱的中和滴定，不涉及水解和多步反应。

题图为溶液的 pH 随 NaOH 溶液体积的变化，是很典型的滴定曲线，在 20 mL 附近 pH 发生了突变，根据题目数据可知这基本上就是恰好中和的范围。

图中还标注了“反应终点”“突变范围”，以及“酚酞”“甲基红”“甲基

橙”，应当是表示变色范围。

在滴定操作中，为了便于观察，通常尽量让溶液的变色为从无色变为有色，不要让溶液从有色变为无色。因为从无到有是很明显的变化，从有到无很难观察。

题目为用碱滴定酸，溶液从碱性变为酸性，因此不适合用碱性显色酸性无色的酚酞。甲基红比甲基橙更靠近滴定终点，因此更适合。

逐个分析判断各选项：

选项 A，NaOH 是强碱，盐酸是强酸，不发生水解或不完全电离，恰好完全反应时， $\text{pH}=7$ 。正确，排除。

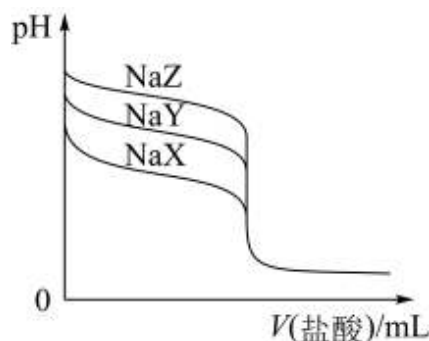
选项 B，选择变色范围在 pH 突变范围内的指示剂，可减小实验误差。反之，如果指示剂不在突变范围内，可能将滴定终点错误地提前或延后。正确，排除。

选项 C，选择甲基红比甲基橙更靠近反应终点，因此误差更小。错误，备选。

选项 D， $V(\text{NaOH})=30.00\text{ mL}$ 时，盐酸已经被完全中和，此时 $n(\text{NaOH})=(30.00\times 10^{-3}-20.00\times 10^{-3})\times 0.01000=1.000\times 10^{-3}\text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ，溶液的总体积为 $20.00\times 10^{-3}+30.00\times 10^{-3}=50.00\times 10^{-3}\text{ L}$ ，NaOH 的浓度为 $\frac{1.000\times 10^{-3}}{50.00\times 10^{-3}}=0.020\text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ，即 $c(\text{OH}^{-1})=0.020\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则 $c(\text{H}^{+})=\frac{10^{-14}}{0.02}=5\times 10^{-13}$ ， $\text{pH}=-\lg(5\times 10^{-13})=-\lg 5+13=12.3$ 。正确，排除。

本题选 C。

3. (2021 湖南) 常温下，用 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸分别滴定 20.00 mL 浓度均为 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三种一元弱酸的钠盐 (NaX、NaY、NaZ) 溶液，滴定曲线如图所示。下列判断错误的是 ()



- A. 该 NaX 溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- B. 三种一元弱酸的电离常数: $K_a(\text{HX}) > K_a(\text{HY}) > K_a(\text{HZ})$
- C. 当 $\text{pH} = 7$ 时, 三种溶液中 $c(\text{X}^-) = c(\text{Y}^-) = c(\text{Z}^-)$
- D. 分别滴加 20.00 mL 盐酸后, 再将三种溶液混合: $c(\text{X}^-) + c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$

解析: 题目用已知浓度的盐酸滴定相同体积和浓度的三种弱酸的钠盐, 并给出了滴定曲线。

由于是弱酸的钠盐, 酸根离子会发生水解, 生成弱酸和钠离子, 导致溶液显碱性。弱酸的酸性越弱, 水解程度越大, 初始的 OH^- 浓度越大, pH 越大。根据图中三种钠盐初始 pH 的高低, 可知酸性顺序为 $\text{HZ} < \text{HY} < \text{HX}$ 。

滴定过程中, pH 发生突变时所对应的加入盐酸的体积相等, 这是因为三种钠盐的浓度和体积都相同, 与之完全中和所需要的盐酸的用量也相等。

逐个分析判断各选项:

选项 A, NaX 溶液中, Na^+ 完全电离, $c(\text{Na}^+)$ 最大。 X^- 水解与 H^+ 结合令溶液显碱性, $c(\text{H}^+)$ 最小。根据方程式 $\text{X}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HX} + \text{OH}^-$, 可以近似认为 OH^- 的浓度等于减小的 X^- 的浓度, 由于水解程度一般不会超过一半, 因此 $c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-)$ 。综上, $c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。正确, 排除。

选项 B, 三种一元弱酸的酸性顺序为 $\text{HZ} < \text{HY} < \text{HX}$, 因此电离常

数顺序为 $K_a(\text{HX}) > K_a(\text{HY}) > K_a(\text{HZ})$ 。正确，排除。

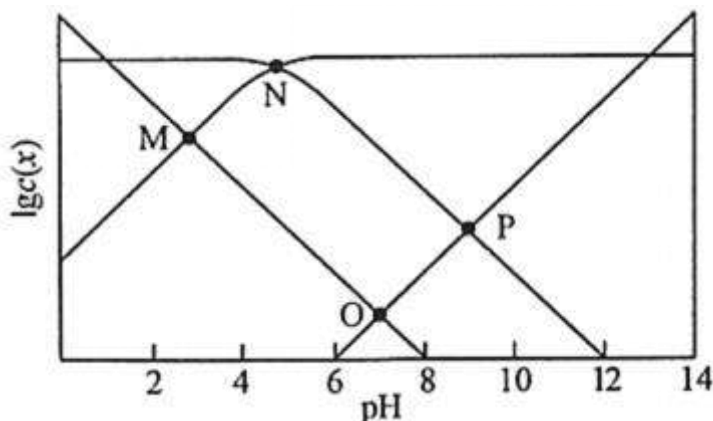
选项 C，当 $\text{pH}=7$ 时，三种溶液中 $c(\text{H}^+)$ 相等。由于三种弱酸的电离常数不同，即 $\frac{c(\text{H}^+)c(\text{M}^-)}{c(\text{HM})}$ ($\text{M}:\text{X/Y/Z}$) 不同，则 $\frac{c(\text{M}^-)}{c(\text{HM})}$ 不同。又因为起始的 $c(\text{HM})$ 相同，即 $c(\text{M}^-) + c(\text{HM}) = 0.1$ 相同，则 $\frac{c(\text{M}^-)}{0.1 - c(\text{M}^-)}$ 不同，则 $c(\text{M}^-)$ 也不同。错误，备选。

选项 D，由于钠盐和盐酸的浓度和体积都相等，因此分别滴加盐酸后，三种溶液分别变为等浓度的 NaCl 和 HX 、 NaCl 和 HY 、 NaCl 和 HZ 溶液。

再将三种溶液混合，由于 NaCl 完全电离后正负电荷相等，因此不需要考虑，可以把溶液看作是等浓度的 HX 、 HY 、 HZ 的混合溶液。溶液中的阳离子只有 H^+ ，阴离子有 X^- 、 Y^- 、 Z^- 、 OH^- 。由电荷守恒 $c(\text{H}^+) = c(\text{X}^-) + c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，即 $c(\text{X}^-) + c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$ 。正确，排除。

本题选 C。

4. (2020 山东) (双选) 25°C 时，某混合溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、 $\lg c(\text{H}^+)$ 和 $\lg c(\text{OH}^-)$ 随 pH 变化的关系如下图所示。 K_a 为 CH_3COOH 的电离常数，下列说法正确的是



A. O 点时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

B. N 点时, $\text{pH} = -\lg K_a$

C. 该体系中, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0.1c(\text{H}^+)}{K_a + c(\text{H}^+)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. pH 由 7 到 14 的变化过程中, CH_3COO^- 的水解程度始终增大

解析: 已知溶液中的离子和溶质分子主要有 CH_3COOH 和 CH_3COO^- , 且它们的浓度之和为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。再未提到其他溶质。

图中的四条曲线分别对应 $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、 $\lg c(\text{H}^+)$ 和 $\lg c(\text{OH}^-)$ 。横坐标为 pH, 纵坐标为 $\lg c(x)$ 的具体取值。

pH 的定义为 $-\lg c(\text{H}^+)$, 因此 $\lg c(\text{H}^+)$ 对应的曲线应为斜率恒定不变且为负数的直线, 即图中的直线 MO。

水的离子积常数 $K_w = c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$ 为定值, 对该等式两边同时取对数: $\lg[c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-)] = \lg 10^{-14}$, 即 $\lg c(\text{H}^+) + \lg c(\text{OH}^-) = -14$, 可知 $\lg c(\text{OH}^-)$ 对应的曲线与 $\lg c(\text{H}^+)$ 对应的曲线的和始终相等, 应为一条斜率恒定不变且为正数的直线, 即图中的直线 OP。

对于 CH_3COOH 和 CH_3COO^- , 它们的浓度之和为定值。溶液的酸性越强 (pH 越小), 图像越靠近左侧, 则 CH_3COOH 的含量越多, $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 越大; 同时 CH_3COO^- 的含量越少, $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 越小。因此曲线 NP 表示 $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 曲线 MN 表示 $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 。

逐个分析判断各选项:

选项 A, O 点为 $\lg c(\text{H}^+)$ 与 $\lg c(\text{OH}^-)$ 的交点, 该点处 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。从图中可读出: 表示 $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 的 NP 与表示 $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 的 MN 高度相差较大。错误, 排除。

选项 B, CH_3COOH 的电离常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 。

N 点时 $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 即 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 。

代入 K_a 的表达式: $K_a = c(\text{H}^+)$, 两边同时取负对数: $-\lg K_a = -\lg c(\text{H}^+)$, 即: $-\lg K_a = \text{pH}$ 。正确, 备选。

选项 C, 将 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1$ 变形为 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 - c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 代入 $K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$: $K_a = \frac{c(\text{H}^+)[0.1 - c(\text{CH}_3\text{COOH})]}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 。

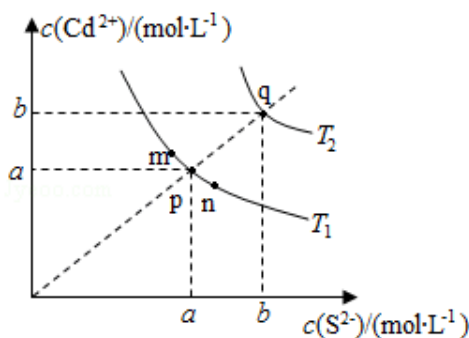
将 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 单独放在等式的左侧: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0.1c(\text{H}^+)}{K_a + c(\text{H}^+)}$ 。

正确, 备选。

选项 D, pH 由 7 到 14 的变化过程中, 溶液的碱性增强, H^+ 的浓度降低, CH_3COO^- 的水解程度应当始终降低。错误, 排除。

本题选 BC。

5. (2019 全国 II) 绚丽多彩的无机颜料的应用曾创造了古代绘画和彩陶的辉煌。硫化镉 (CdS) 是一种难溶于水的黄色颜料, 其在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示。下列说法错误的是 ()



- A. 图中 a 和 b 分别为 T_1 、 T_2 温度下 CdS 在水中的溶解度
- B. 图中各点对应的 K_{sp} 的关系为 $K_{sp} K_{sp}(\text{m}) = K_{sp}(\text{n}) < K_{sp}(\text{p}) < K_{sp}(\text{q})$
- C. 向 m 点的溶液中加入少量 Na_2S 固体, 溶液组成由 m 沿 mpn 线向 p 方向移动
- D. 温度降低时, q 点的饱和溶液的组成由 q 沿 qp 线向 p 方向移动

解析: 根据题干可知, 题图为 CdS 的沉淀溶解平衡曲线。观察示意图, 横坐标为 S^{2-} 的浓度, 纵坐标为 Cd^{2+} 的浓度。根据溶度积常数

$K_{sp} = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$ 为定值，因此这二者的浓度一般应反比例关系。

图中有两条曲线，并且都符合反比例函数的形状， T_1 整体比 T_2 要低，即 T_1 的 $c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$ 比 T_2 低。多数溶质温度越高溶解度越大，所以很可能 $T_1 < T_2$ 。逐个分析判断各选项：

选项 A，根据溶度积常数的定义 $K_{sp} = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$ ，且点 p 的横纵坐标都为 a ，即 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-})$ ，刚好符合分子式 CdS ，因此点 a 为 T_1 温度下 CdS 在水中的溶解度。点 q 同理。正确，排除。

选项 B，同一条曲线（温度）上各点 K_{sp} 应相同，因此 $K_{sp}(\text{m}) = K_{sp}(\text{n}) = K_{sp}(\text{p})$ 。曲线 T_1 上的 K_{sp} 应小于曲线 T_2 上的，因此 $K_{sp}(\text{p}) < K_{sp}(\text{q})$ 。错误，备选。

选项 C，m 点为饱和的 CdS 溶液，加入少量 Na_2S 固体后 $c(\text{S}^{2-})$ 突然增大，需析出一些 CdS ，总的溶度积 $K_{sp} = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$ 不变，但 $c(\text{S}^{2-})$ 变多了， $c(\text{Cd}^{2+})$ 变少了，因此应当沿着曲线 mpn 移动。正确，排除。

选项 D，温度降低时， CdS 的溶解度减小会析出，且以 CdS 分子的形式析出，即 $c(\text{Cd}^{2+})$ 与 $c(\text{S}^{2-})$ 减小的值相同，而根据点 p 与点 q 都是横纵坐标相等的点可知，直线 pq 表示直线 $y = x$ ，直线 pq 上总是 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-})$ ，因此溶解度应当沿该直线移动， $c(\text{Cd}^{2+})$ 与 $c(\text{S}^{2-})$ 总是减小相同的值。正确，排除。

本题选 B。

6. (2020 浙江) 常温下，用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水滴定 10 mL 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 CH_3COOH 的混合液，下列说法不正确的是()

- A. 在氨水滴定前， HCl 和 CH_3COOH 混合液中 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
- B. 当滴入氨水 10 mL 时， $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$
- C. 当滴入氨水 20 mL 时， $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$
- D. 当溶液呈中性时，氨水滴入量大于 20 mL ， $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{Cl}^-)$

解析：题干使用弱碱氨水滴定等体积等浓度盐酸与醋酸的混合溶液。直接逐个分析判断各选项：

选项 A，由于 CH_3COOH 是弱酸，强酸 HCl 的存在强烈的抑制其电离，因此 CH_3COO^- 的浓度很小。 HCl 完全电离， Cl^- 的浓度即为初始浓度。正确，排除。

选项 B，由于滴入氨水后所有溶质在同一个溶液内，因此浓度的数量关系等于物质的量的数量关系，直接比较计算物质的量即可。

氨水中氮元素只有 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4^+ 两种存在方式，因此滴入 $10 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水后， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4^+ 的总物质的量之和为 $0.1 \times 10 \times 10^{-3} = 10^{-3} \text{ (mol)}$ 。

CH_3COOH 的存在形式也只有 CH_3COOH 与 CH_3COO^- 两种，因此 CH_3COOH 与 CH_3COO^- 的物质的量之和也等于其初始物质的量： $0.1 \times 10 \times 10^{-3} = 10^{-3} \text{ (mol)}$ 。正确，排除。

选项 C，当滴入氨水 20 mL 时，溶液相当于 $10^{-3} \text{ mol } \text{NH}_3\text{Cl}$ 与 $10^{-3} \text{ mol } \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 的混合溶液。该选项的等式中的 CH_3COOH 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别为 CH_3COO^- 与 NH_4^+ 水解的产物，因此从水解反应的物料守恒考虑。

假设有 $a \text{ mol } \text{NH}_4^+$ 水解，由反应方程式 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 可得 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) = \frac{a}{V}$ 。

假设有 $b \text{ mol } \text{CH}_3\text{COO}^-$ 水解，由方程式 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ 可得 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{OH}^-) = \frac{b}{V}$ 。

选项的等式左边： $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) = \frac{b}{V} + \frac{a}{V} = \frac{a+b}{V}$ ，等式右边： $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-) = \frac{a}{V} + \frac{b}{V} = \frac{a+b}{V}$ 。两边相等。正确，排除。

选项 D，当溶液呈中性时，则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。将溶液中全部阴阳离子写出，由电荷守恒可得： $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{Cl}^-)$ 。

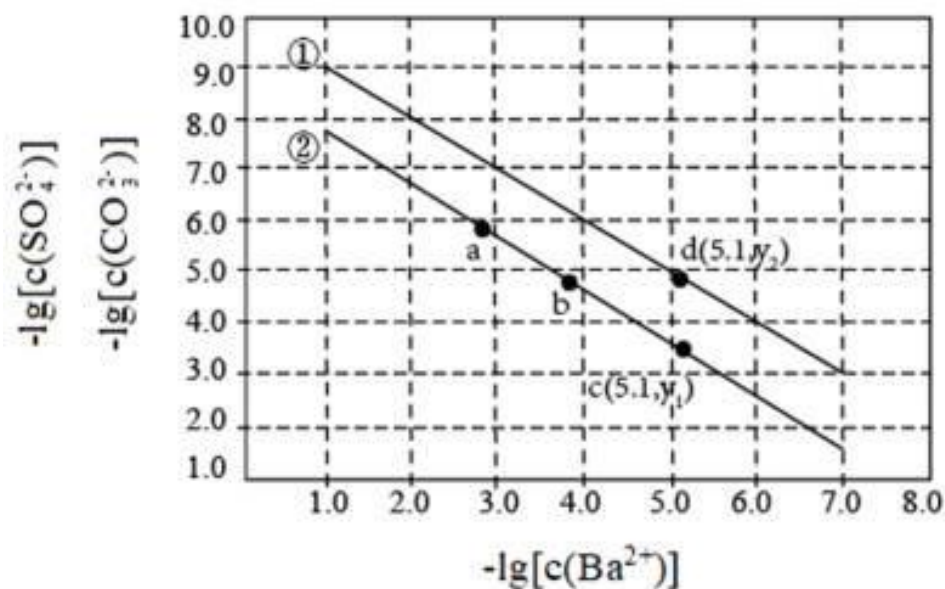
消去 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 得: $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{Cl}^-)$

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{NH}_4^+) - c(\text{Cl}^-) > 0$$

因此 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$ 。错误, 备选。

本题选 D。

7. (2021 全国甲) 已知相同温度下, $K_{sp}(\text{BaSO}_4) < K_{sp}(\text{BaCO}_3)$ 。某温度下, 饱和溶液中 $-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})]$ 、 $-\lg[c(\text{CO}_3^{2-})]$ 与 $-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]$ 的关系如图所示。



下列说法正确的是 ()

- A. 曲线①代表 BaCO_3 的沉淀溶解曲线
- B. 该温度下 BaSO_4 的 $K_{sp}(\text{BaSO}_4)$ 值为 1.0×10^{-10}
- C. 加适量 BaCl_2 固体可使溶液由 a 点变到 b 点
- D. $c(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-5.1}$ 时两溶液中 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 10^{y_2 - y_1}$

解析: 已知相同温度下 $K_{sp}(\text{BaSO}_4) < K_{sp}(\text{BaCO}_3)$, BaSO_4 的溶解度比 BaCO_3 小。它们的溶度积常数表达式分别为 $K_{sp}(\text{BaSO}_4) = c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $K_{sp}(\text{BaCO}_3) = c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$, 因此相同 Ba^{2+} 浓度下, SO_4^{2-} 的浓度更小。

题图为饱和溶液中 $-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})]$ 、 $-\lg[c(\text{CO}_3^{2-})]$ 与 $-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]$ 的关系。横坐标为 $-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]$ ，纵坐标分别为 $-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})]$ 、 $-\lg[c(\text{CO}_3^{2-})]$ 。

根据溶度积常数的表达式和对数的计算公式可得：

$$\begin{aligned} & \{-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]\} + \{-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})]\} \\ &= -\{\lg[c(\text{Ba}^{2+})] + \lg[c(\text{SO}_4^{2-})]\} \\ &= -\lg[c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})] \\ &= -\lg[K_{sp}(\text{BaSO}_4)] \end{aligned}$$

$$\text{即： } -\lg[c(\text{SO}_4^{2-})] = -\{-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]\} - \lg[K_{sp}(\text{BaSO}_4)]$$

$-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})]$ 是关于 $-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]$ 的一次函数，斜率为 -1 ，在 y 轴上的截距为 $-\lg[K_{sp}(\text{BaSO}_4)]$ 。

$$\text{同理可得： } -\lg[c(\text{CO}_3^{2-})] = -\{-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]\} - \lg[K_{sp}(\text{BaCO}_3)]$$

$-\lg[c(\text{CO}_3^{2-})]$ 也是关于 $-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]$ 的一次函数，斜率为 -1 ，在 y 轴上的截距为 $-\lg[K_{sp}(\text{BaCO}_3)]$ 。

由于已知 $K_{sp}(\text{BaSO}_4) < K_{sp}(\text{BaCO}_3)$ ，根据对数函数的性质可得 $\lg[K_{sp}(\text{BaSO}_4)] < \lg[K_{sp}(\text{BaCO}_3)]$ ，加上负号后不等号要改变方向，因此 $-\lg[K_{sp}(\text{BaSO}_4)] > -\lg[K_{sp}(\text{BaCO}_3)]$ 。即：表示 $-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})]$ 的直线的截距更大，在上方，对应直线①，下方的直线②表示 $-\lg[c(\text{CO}_3^{2-})]$ 。

根据上述信息，逐个分析判断各选项：

选项 A，曲线①代表的应为 BaSO_4 的沉淀溶解曲线。错误，排除。

选项 B，从图中直线①上找个坐标容易读取的整数点，比如①旁边的 $(1.0, 9.0)$ 。将 $-\lg[c(\text{Ba}^{2+})] = 1.0$ 和 $-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})] = 9.0$ 代入 $-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})] = -\{-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]\} - \lg[K_{sp}(\text{BaSO}_4)]$ 得： $1.0 = -9.0 - \lg[K_{sp}(\text{BaSO}_4)]$ ，解得： $\lg[K_{sp}(\text{BaSO}_4)] = -10$ ，即： $K_{sp}(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$ 。正确，备选。

选项 C，加适量 BaCl_2 固体，可使溶液中的 $c(\text{Ba}^{2+})$ 增大，则 $-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]$ 变小，对应图中的点从右向左移动，而不能由 a 点从左向右变到 b 点。错误，排除。

选项 D, 图中已经给出数据, $c(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-5.1}$ 时, $-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})] = y_2$, $-\lg[c(\text{CO}_3^{2-})] = y_1$ 。两式相减得: $-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})] - \{-\lg[c(\text{CO}_3^{2-})]\} = y_2 - y_1$ 。逐步化简:

$$\lg[c(\text{CO}_3^{2-})] - \lg[c(\text{SO}_4^{2-})] = y_2 - y_1$$

$$\lg\left[\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{SO}_4^{2-})}\right] = y_2 - y_1$$

$$\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{SO}_4^{2-})} = 10^{y_2 - y_1}$$

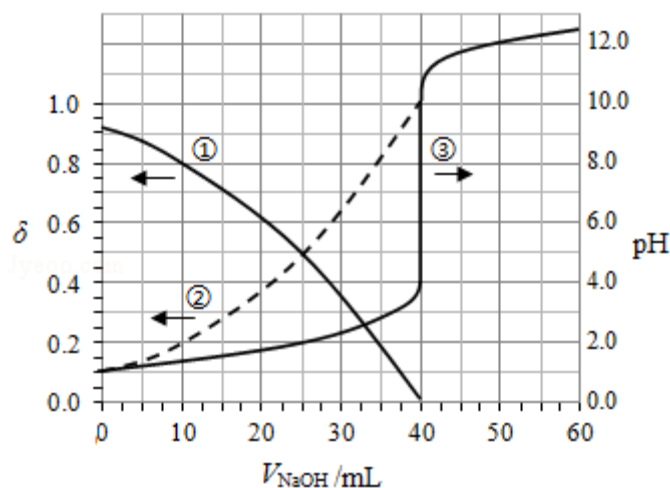
选项左边上下写反了。错误, 排除。

本题选 B。

8. (2020 全国 I) 以酚酞为指示剂, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20.00 mL 未知浓度的二元酸 H_2A 溶液。溶液中, pH、分布系数 δ 随滴加 NaOH 溶液体积 V_{NaOH} 的变化关系如图所示。(比如 A^{2-} 的分布系数:

$$\delta(\text{A}^{2-}) = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})}$$

下列叙述正确的是 ()



- A. 曲线①代表 $\delta(\text{H}_2\text{A})$, 曲线②代表 $\delta(\text{HA}^-)$
- B. H_2A 溶液的浓度为 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- C. HA^- 的电离常数 $K_a = 1.0 \times 10^{-2}$

D. 滴定终点时, 溶液中 $c(\text{Na}^+) < 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$

解析: 已知用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定未知浓度的二元酸 H_2A 。对于二元酸, 一般先将 H_2A 中和为 HA^- , 再继续将 HA^- 中和为 A^{2-} 。

题目还提出了分布系数的概念:

$$\delta(\text{A}^{2-}) = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})}$$

分子为 $c(\text{A}^{2-})$, 分母为 $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})$, 可认为是所有含 A 的物质中, A^{2-} 的物质的量所占的比例。

题目给出了滴定曲线, 图中的横坐标为 V_{NaOH} , 即滴加的 NaOH 的体积。随滴加的 NaOH 增多, 溶液的 pH 应当上升, 且在 $\text{pH} = 7$ 附近有突变。

图中有两个纵坐标, 左边的纵坐标为分布系数 δ 。与具体物质的含量成正比, 且 $\delta(\text{H}_2\text{A}) + \delta(\text{HA}^-) + \delta(\text{A}^{2-}) = 1$ 应当恒成立。

右边的坐标为 pH, 随 NaOH 的增多而增大。

由于未滴加 NaOH 时, 溶液中只有两种含 A 的物质: 曲线①和曲线②, 并且它们的分布系数之和为 1, 表明 A 只以两种形式存在, 可认为 H_2A 完全电离, 因此溶液中只有 HA^- 和 A^{2-} 。若 H_2A 不完全电离, 则不可能两条分布系数曲线的初始值之和为 1。

图中曲线①初始值很高, 随 NaOH 的增多显著降低, 应当表示溶液中初始的酸 HA^- 的含量, 即 $\delta(\text{H}_2\text{A})$ 。

曲线②初始值很低, 随 NaOH 的增多显著升高, 应当表示 A^{2-} 的含量, 即 $\delta(\text{A}^{2-})$ 。

曲线③是很熟悉的 pH 曲线, 在 $\text{pH} = 7$ 附近的突然增大是其显著特征。

下面逐个分析判断各选项。

选项 A, 曲线①表示 $\delta(\text{HA}^-)$, 曲线②应表示 $\delta(\text{A}^{2-})$ 。错误, 排除。

选项 B, 从图中可读出: $V_{\text{NaOH}} = 40 \text{ mL}$ 时, H_2A 被完全中和为 A^{2-} 。

消耗的 NaOH 的物质的量为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 40 \times 10^{-3} \text{ mL} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。

由于 H_2A 为二元酸, 因此其物质的量为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 其浓度为

$$\frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。 \text{错误, 排除。}$$

选项 C, HA^- 的电离常数的表达式为 $K(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$

从题图中可读出: 未开始滴定时, $\delta(\text{HA}^-) = 0.9$, $\delta(\text{A}^{2-}) = 0.1$, $\text{pH} = 1$ 。

根据分布系数的定义可知:

$$c(\text{HA}^-) = \delta(\text{HA}^-)[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})] = 0.9[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]$$

$$c(\text{A}^{2-}) = \delta(\text{A}^{2-})[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})] = 0.1[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]$$

代入得:

$$K(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = \frac{0.1 \times 0.1 \times [c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]}{0.9[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]} \approx 10^{-2}$$

正确, 备选。

选项 C 还有更简便的求法。从图中读取曲线①与曲线②的交点, 该点表示 HA^- 与 A^{2-} 的含量相同。读取左边的纵坐标可得: 该处 $\delta(\text{HA}^-) = \delta(\text{A}^{2-}) = 0.5$, 因此该处 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$ 。

与该点横坐标相同的曲线③, 对应右边的纵坐标可得 $\text{pH} = 2$, 即:

$$c(\text{H}^+) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

$$\text{因此 } K(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-2}$$

选项 D, 滴定终点时, $\text{pH} = 7$, 溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。根据溶液显电中性可得: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$ 。将 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 代入上式得: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$ 。错误, 排除。

本题选 C。

9. (2020 江苏) (双选) 室温下, 将两种浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶

液等体积混合,若溶液混合引起的体积变化可忽略,下列各混合溶液中微粒物质的量浓度关系正确的是()

A. $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液 ($\text{pH} = 10.30$): $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-)$

B. 氨水 - NH_4Cl 混合溶液 ($\text{pH} = 9.25$): $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$

C. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ 混合溶液 ($\text{pH} = 4.76$): $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$

D. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{NaHC}_2\text{O}_4$ 混合溶液 ($\text{pH} = 1.68$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸): $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}^+) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$

解析: 本题主要涉及到弱酸、弱碱的电离或相应盐的水解。逐个分析判断各选项:

选项 A, 等浓度 NaHCO_3 与 Na_2CO_3 的混合溶液, 且已知溶液显弱碱性, 说明主要发生 Na_2CO_3 的水解, 没有发生 NaHCO_3 的电离。

含量最多且不发生反应的 Na^+ 浓度一定最大, 因此 $c(\text{Na}^+)$ 最大。

由于溶液显弱碱性, 表明 Na_2CO_3 发生水解, 生成了 HCO_3^- , 因此 HCO_3^- 的浓度大于 CO_3^{2-} , 因此 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 也没问题。

根据 $\text{pH} = 10.30$ 可得 $c(\text{H}^+) = 10^{-10.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结合水的离子积常数可得 $c(\text{OH}^-) = K_w \div c(\text{H}^+) = 10^{-14} \div 10^{-10.3} = 10^{-3.7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 远小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此 $c(\text{OH}^-)$ 最小。正确, 备选。

选项 B, 等浓度 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4Cl 的混合溶液, 且已知溶液显弱碱性, 说明有少量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离, 没有 NH_4Cl 水解。

等式右边的 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的初始浓度。等式左边 $c(\text{NH}_4^+)$ 由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离而大于 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。错误, 排除。

选项 C, CH_3COOH 与 CH_3COONa 的混合溶液, 且已知溶液显弱酸性, 说明有少量 CH_3COOH 电离。因此 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 应为 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 。错误, 排除。

选项 D, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 NaHC_2O_4 的混合溶液, 且已知溶液显不算太弱的弱酸性, 并且 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸, 根据 $\text{pH} = 1.68$, 酸性较强可知, 有较多 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的发生一级电离, HC_2O_4^- 的二级电离极少。

由于 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 NaHC_2O_4 为等浓度等体积混合, 根据物料守恒可得: Na^+ 的浓度等于 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度之和的一半, 即:

$$2c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

$$\text{由电荷平衡可得: } c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

两个等式左右两边相减得:

$$2c(\text{Na}^+) - [c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)] =$$

$$[c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})] - [c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)]$$

$$\text{合并相同的物质得: } c(\text{Na}^+) - c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - c(\text{OH}^-)$$

$$\text{移项得: } c(\text{Na}^+) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{H}^+)$$

正确, 备选。

本题选 AD。

10. (2022 广东) 食醋是烹饪美食的调味品, 有效成分主要为醋酸(用 HAc 表示)。HAc 的应用与其电离平衡密切相关。25°C 时, HAc 的 $K_a = 1.75 \times 10^{-5} = 10^{-4.76}$ 。

(1) 配置 250 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液, 需 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液的体积为 _____ mL。

(2) 下列关于 250 mL 容量瓶的操作, 正确的是_____。



(3) 某小组研究 25°C 下 HAc 电离平衡的影响因素。

提出假设 稀释 HAc 溶液或改变 Ac^- 浓度, HAc 电离平衡会发生移动。

设计方案并完成实验 用浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 和 NaAc 溶液, 按下表配置总体积相同的系列溶液; 测定 pH, 记录数据。

序号	$V(\text{HAc})/\text{mL}$	$V(\text{NaAc})/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$n(\text{NaAc}):n(\text{HAc})$	pH
I	40.00	/	/	0	2.86
II	4.00	/	36.00	0	3.36
...					
VII	4.00	a	b	3 : 4	4.53
VIII	4.00	4.00	32.00	1 : 1	4.65

①根据表中信息，补充数据： $a =$ _____， $b =$ _____。

②由实验I和II可知，稀释HAc溶液，电离平衡_____（填“正”或“逆”）向移动；结合表中数据，给出判断理由：_____。

③由实验II~VIII可知, 增大 Ac^- 浓度, HAc 电离平衡逆向移动。

实验结论假设成立。

(4) 小组分析上表数据发现: 随着 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})}$ 的增加, $c(\text{H}^+)$ 的值逐渐接近 HAc 的 K_a 。

查阅资料获悉:一定条件下,按配置的溶液中, $c(\text{H}^+)$ 的值等于 HAc 的 K_a 。

对比数据发现, 实验VIII中 $\text{pH} = 4.65$ 与资料数据 $K_a = 10^{-4.76}$ 存在一定差异; 推测可能由物质浓度准确程度不够引起, 故先准确测定 HAc 溶液的浓度再验证。

(i) 移取 20.00 mL HAc 溶液, 加入 2 滴酚酞溶液, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至终点, 消耗体积为 22.08 mL, 则该 HAc 溶液的浓度为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在答题卡或虚线框中, 画出上述过程的滴定曲线示意图并标注滴定终点。

(ii) 用上述 HAc 溶液和 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 配置等物质的量的 HAc 与 NaAc 混合溶液, 测定 pH, 结果与资料数据相符。

(5) 小组进一步提出: 如果只有浓度均约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 和 NaOH 溶液, 如何准确测定 HAc 的 K_a ?

小组同学设计方案并进行实验。请完成下表中 II 的内容。

I	移取 20.00 mL HAc 溶液, 用 NaOH 溶液滴定至终点, 消耗 NaOH 溶液 V_1 mL
II	_____, 测得溶液的 pH 为 4.76

实验总结得到的结果与资料数据相符, 方案可行。

(6) 根据 K_a 可以判断弱酸的酸性强弱。写出一种无机酸及其用途_____。

解析: 题干中的有用信息是 25°C 时, HAc 的 $K_a = 1.75 \times 10^{-5} = 10^{-4.76}$, 只是相应的数据。直接逐个分析解答各小问:

(1) 根据溶质的物质的量相等, $250 \times 0.1 = 5V$, 解得 $V = 5 \text{ mL}$ 。

(2) 逐个分析各选项:

选项 A, 为防止污染, 不能用手按住瓶口。错误, 排除。

选项 B, 滴加试剂定容时, 不能将滴管伸入容量瓶。错误, 排除。

选项 C, 加入试剂时, 为防止试剂洒溅, 需要用玻璃棒引流。正确, 备选。

选项 D, 不能把容量瓶倒过来摇晃。错误, 排除。

正确的是 C。

(3) 要研究 25°C 下 HAc 电离平衡的影响因素。提出的假设是稀释 HAc 溶液或改变 Ac^- 浓度, HAc 电离平衡会发生移动。

根据化学平衡的知识可知,温度一定时, $K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ 是定值。

稀释溶液将等比例改变该比值,导致比值变化,电离平衡发生移动。改变 Ac^- 浓度,也改变该比值,电离平衡也会发生移动。因此实验应当可以验证该假设。

接下来分析设计方案和实验,用浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 和 NaAc 溶液,按表中数据配置总体积相同的系列溶液并测定 pH。

表中只给出了 I、II、VII、VIII 四组数据。

第 I 组是 HAc 溶液, $\text{pH} = 2.86$ 。

第 II 组是 HAc 溶液与 H_2O 混合,其实还是 HAc 溶液,但是浓度是第 I 组的十分之一, $\text{pH} = 3.36$ 。第 II 组的 pH 比第 I 组大 0.5,不到 1,因此第 II 组中 HAc 的电离程度比第 I 组大。

第 VII 组是 NaAc 和 HAc 的混合溶液,加入的 NaAc 和 H_2O 的体积没有给出,但是给出了 $n(\text{NaAc}):n(\text{HAc}) = 3:4$,可以作为计算的依据。
 $\text{pH} = 4.53$ 。

第 VIII 组也是 NaAc 和 HAc 的混合溶液, $n(\text{NaAc}):n(\text{HAc}) = 1:1$,
 $\text{pH} = 4.65$ 。

① HAc 和 NaAc 溶液的浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,因此物质的量之比等于加入的体积比。根据 $n(\text{NaAc}):n(\text{HAc}) = 3:4$ 和 $V(\text{HAc}) = 4.00 \text{ mL}$,可求得 $V(\text{NaAc}) = 3.00 \text{ mL}$,即 $a = 3.00$ 。需注意各体积数据都保留两位小数。

各组数据的总体积都是 40.00 mL ,因此加入的 H_2O 也是为了把体积凑成 40.00 mL , $b = 40.00 - 4.00 - 3.00 = 33.00$ 。

② 实验 I 中 HAc 的浓度是 II 的十倍,但是 pH 的差值小于 1,可知稀释 HAc 溶液使得电离程度增大,即电离平衡正向移动。

(4) 小组分析上表数据发现:随着 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})}$ 的增加, $c(\text{H}^+)$ 的值逐渐接近 HAc 的 K_a 。

把电离平衡常数的定义式稍作变形: $\frac{K_a}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ 。

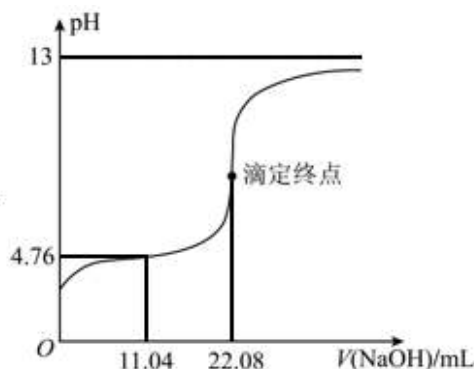
由于 HAc 的存在抑制 NaAc 的水解, 反过来 NaAc 的存在抑制 HAc 的电离, 因此溶液中 $c(\text{Ac}^-) \approx c(\text{NaAc})$, $c(\text{HAc})$ 几乎没有电离。实际上是 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})}$ 越接近 1:1, $\frac{K_a}{c(\text{H}^+)}$ 也越接近 1:1, $c(\text{H}^+)$ 的值越接近 HAc 的 K_a 。

实验数据中体现的规律是因为 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})}$ 是从 0:1 逐渐增大到 1:1。

查阅资料获悉: 一定条件下, 按配置的溶液中, $c(\text{H}^+)$ 的值等于 HAc 的 K_a 。对比数据发现, 实验 VIII 中 $\text{pH} = 4.76$ 与资料数据 $K_a = 10^{-4.76}$ 存在一定差异; 推测可能由物质浓度准确程度不够引起, 故先准确测定 HAc 溶液的浓度再验证。

(i) 移取 20.00 mL HAc 溶液, 加入 2 滴酚酞溶液, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至终点, 消耗体积为 22.08 mL, 则该 HAc 溶液的浓度为 $\frac{0.1000 \times 22.08}{20.00} = 0.1104 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ (注意有效数字的位数)。

滴定曲线是条 S 型曲线, 在 $\text{pH} = 7$ 附近发生突变, 大致形状为:



(5) 只有浓度均约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 和 NaOH 溶液, 由于浓度不准确, 因此无法通过准确获得各物质的浓度来测定 HAc 的 K_a 。

上一小问已经推导验证了当 $\frac{n(\text{NaAc})}{n(\text{HAc})} = 1:1$ 时, 溶液的 pH 等于 K_a , 因此只要配置等浓度的 HAc 和 NaAc 溶液, 再测量 pH 即可。

题目给出的方案也正是如此, 第一步移取了 20.00 mL HAc 并用

NaOH 滴定至终点，于是得到了 NaAc 溶液。

再向滴定后的混合液中加入 20.00 mL HAc 溶液，就可以得到等浓度的 HAc 和 NaAc 溶液，测得其 pH 就是 HAc 的 K_a 。

(6) 常用的无机酸很多，比如 H_2CO_3 可用于制作碳酸饮料， HClO 常用作漂白剂或消毒液，浓 H_2SO_4 或浓 H_3PO_4 可用作脱水剂， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 可用于沉淀滴定， H_2SiO_3 可用于制备胶体等。

第九章 氧化还原反应和电化学基础

氧化还原反应是从初中就开始重点学习的化学反应，其关键就是电子的转移，在记法上表现为化合价的升降。

氧化还原反应的书写和配平是非常常见的考察内容，表面上是难点的配平，只要按照电子转移即化合价升降，先配平核心的氧化剂、还原剂、还原产物、氧化产物，再配平其他“边角料”即可。

氧化还原反应书写配平的实际难点是反应物和产物的推断。题目经常没有明确指出所有物质，需要根据已知反应物、溶液酸碱度等条件，推断出主要的反应物或产物，以及恰当的“边角料”。

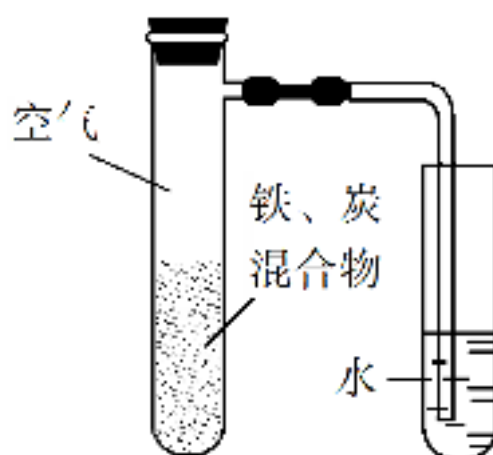
电化学部分的难点主要在于原电池和电解池、正极和负极、阴极和阳极、氧化反应和还原反应等几组相对概念的辨析和对应关系，只要理清了概念之间的联系，分析解决题目起来并不复杂。

原电池和电解池是一对互逆的过程。原电池利用自发的化学反应，只是让氧化反应和还原反应在不同部位进行，从而在外电路中创造出电流。电解池是利用强大的外加电路，强行从阳极剥夺电子，强行给阴极输入电子。

电化学中经常出现离子交换膜、半透膜等具有选择作用的膜。当题目涉及有选择作用的膜时，需要分别考虑每个区域内可以有哪些溶质进入或离开，如何保持每个区域内溶液的电荷平衡（正电荷和负电荷的电荷量相等），以及是否需要或能够补充被消耗掉的反应物。

电化学也经常出现利用原电池进行保护、由于原电池加速腐蚀生锈、利用电解池进行化工生产等贴近生活和生产的问题，需要先将实际问题与所学知识对应起来，再用所学知识分析解决实际问题。

1. (2019 江苏) 将铁粉和活性炭的混合物用 NaCl 溶液湿润后，置于如图所示装置中，进行铁的电化学腐蚀实验。下列有关该实验的说法正确的是



- A. 铁被氧化的电极反应式为 $\text{Fe} - 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$
- B. 铁腐蚀过程中化学能全部转化为电能
- C. 活性炭的存在会加速铁的腐蚀
- D. 以水代替 NaCl 溶液，铁不能发生吸氧腐蚀

解析：题目先将 Fe 、活性炭的混合物用 NaCl 溶液湿润，高中未学习相关反应，继续读题，原来是研究铁的电化学腐蚀。

观察图中的装置，左边的有导管的试管中装有给混合物，并且上方有一定体积的空气。导管右边通入到水的液面下。

铁是银白色有金属光泽的金属，活性炭为黑色。如果铁被腐蚀，先生成氧化亚铁，显浅绿色。

逐个分析判断各选项。

选项 A，铁发生吸氧腐蚀，生成 Fe^{2+} 而非 Fe^{3+} 。错误，排除。

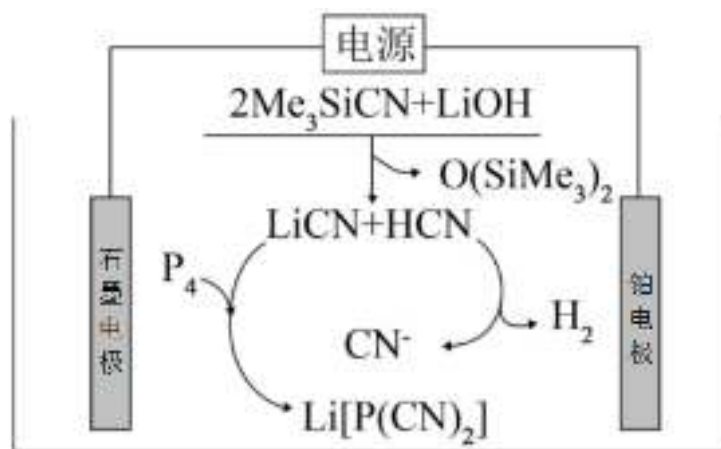
选项 B，铁腐蚀的过程也是化学反应，会产生热效应，部分化学能转化为内能的形式。根据物理知识，任何自发的过程都不能将能量全部转化为做功而不引起其他变化。错误，排除。

选项 C，活性炭有吸附性，并且有很大的比表面积，有利于加快反应速率。正确，备选。

选项 D，水也具有一定导电性，也会发生吸氧腐蚀，只是速率比 NaCl 溶液慢。错误，排除。

本题选 C。

2. (2022 湖北) 含磷有机物应用广泛, 电解法可实现由白磷直接制备 $\text{Li}[\text{P}(\text{CN})_2]$, 过程如图所示 (Me 为甲基), 下列说法正确的是 ()



- A. 生成 $1 \text{ mol Li}[\text{P}(\text{CN})_2]$, 理论上外电路需要转移 2 mol 电子
- B. 阴极上的电极反应为: $\text{P}_4 + 8\text{CN}^- - 4\text{e}^- = 4[\text{P}(\text{CN})_2]^-$
- C. 在电解过程中 CN^- 向铂电极移动
- D. 电解产生的 H_2 中的氢元素来自于 LiOH

解析: 已知电解法可实现由白磷直接制备 $\text{Li}[\text{P}(\text{CN})_2]$ (Me 为甲基)。观察题图。上方是电源, 分别与左右两边灰色的电极相连。

中间是一圈反应, 最上方是 $2\text{Me}_3\text{SiCN} + \text{LiOH}$, 分离出 $\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$ 后得到 $\text{LiCN} + \text{HCN}$, 转化为化学反应方程式为: $2\text{Me}_3\text{SiCN} + \text{LiOH} = \text{O}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{LiCN} + \text{HCN}$ 。检验一下元素守恒和电荷守恒, 没问题。

接下来, $\text{LiCN} + \text{HCN}$ 的左右两端分别引出箭头, 左边是 $+\text{P}_4 \rightarrow \text{Li}[\text{P}(\text{CN})_2]$, 右边是 $\rightarrow \text{H}_2 + \text{CN}^-$ 。根据两个箭头, 补充齐欠缺的原子和电荷并配平:

左边是: $\text{Li}^+ + 2\text{CN}^- + \frac{1}{4}\text{P}_4 - \text{e}^- = \text{Li}[\text{P}(\text{CN})_2]$, 发生氧化反应, 是阳极。

右边是: $\text{HCN} + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{CN}^-$, 发生还原反应, 是阴极。

总反应为: $\text{LiCN} + \text{HCN} + \frac{1}{4}\text{P}_4 = \text{Li}[\text{P}(\text{CN})_2] + \frac{1}{2}\text{H}_2$

上述反应中 P 由 0 价升高到 +1 价, H 由 +1 价降低到 0 价, 每个反应

转移一个电子。

逐个分析判断各选项：

选项 A，根据总反应方程式 $\text{LiCN} + \text{HCN} + \frac{1}{4}\text{P}_4 = \text{Li}[\text{P}(\text{CN})_2] + \frac{1}{2}\text{H}_2$ ，生成 $1\text{ mol Li}[\text{P}(\text{CN})_2]$ ，理论上外电路需要转移 1 mol 电子。错误，排除。

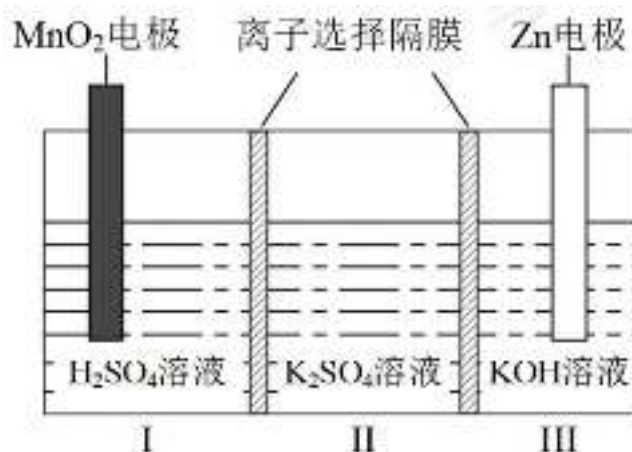
选项 B，阴极上的电极反应为 $\text{HCN} + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{CN}^-$ 。错误，排除。

选项 C，右边的铂电极一侧生成 CN^- ，左边的石墨电极一侧消耗 CN^- ，因此在电解过程中 CN^- 向石墨电极移动。错误，排除。

选项 D，电解产生的 H_2 中的氢元素来自于 HCN ，而 HCN 中的氢元素来自 LiOH 。起始原料中也只有 LiOH 含有氢元素。正确，备选。

本题选 D。

3. (2022 全国甲) 一种水性电解液 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 离子选择双隔膜电池如图所示 (KOH 溶液中， Zn^{2+} 以 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 存在)。电池放电时，下列叙述错误的是 ()



A. II 区的 K^+ 通过隔膜向 III 区迁移

B. I 区的 SO_4^{2-} 通过隔膜向 II 区迁移

C. MnO_2 电极反应： $\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

D. 电池总反应： $\text{Zn} + 4\text{OH}^- + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

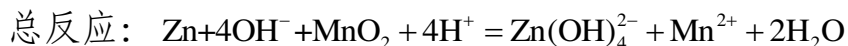
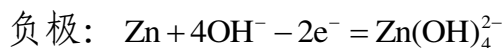
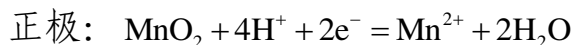
解析：已知题图是一种水性电解液 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 离子选择双隔膜电池。

以及 KOH 溶液中, Zn^{2+} 以 Zn(OH)_4^{2-} 存在。

分析题图, 由两个离子选择隔膜将电池分为 I、II、III 三个区域。左边是 MnO_2 电极和 H_2SO_4 溶液, 中间是 K_2SO_4 溶液, 右边是 Zn 电极和 KOH 溶液。

MnO_2 有较强的氧化性, Zn 有还原性, 因此总的电池反应很可能是 MnO_2 将 Zn 氧化, 即 $\text{MnO}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ 。

根据化合价守恒和“KOH 溶液中, Zn^{2+} 以 Zn(OH)_4^{2-} 存在”, 可分别写出电极反应和总反应方程式:



根据上述电极反应, I 区的 H^+ 被消耗, III 区的 OH^- 被消耗, 为了维持电池反应持续进行, II 区的 H_2O 可能分解为 H^+ 和 OH^- , 分别向两端移动, 以补充消耗掉的离子。

逐个分析判断各选项:

选项 A, II 区的 H_2O 分解为 H^+ 和 OH^- , H^+ 向 I 区移动, OH^- 向 III 区移动, 以维持两个电极的反应。为维持 II、III 区域间渗透压 (离子浓度) 平衡, 需要有阳离子, 即 K^+ 从 III 区向 II 区移动。错误, 备选。

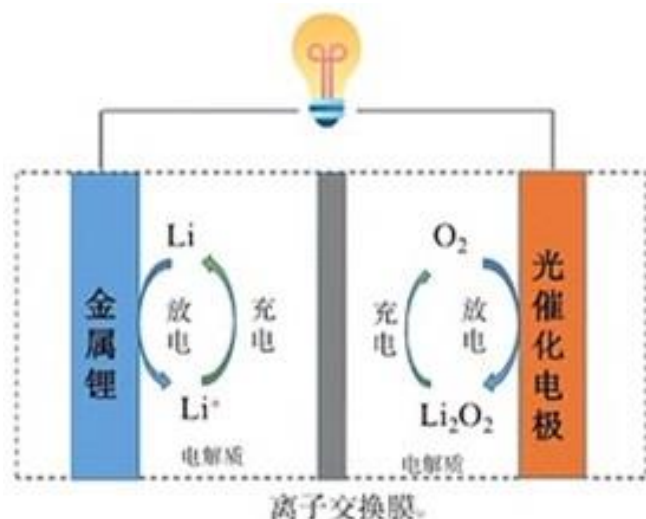
选项 B, 如上所述, H^+ 从 II 区向 I 区移动, 则需要有阴离子, 即 SO_4^{2-} 从 I 区向 II 区迁移。正确, 排除。

选项 C, MnO_2 具有氧化性, 还原产物通常为 Mn^{2+} , 电极反应正确, 排除。

选项 D, 根据两个电极的材料和溶液中的离子, 再检验元素守恒、电荷守恒、化合价守恒, 可知电池总反应正确, 排除。

本题选 A。

4. (2022 全国乙) $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池比能量高, 在汽车、航天等领域具有良好的应用前景。近年来科学家研究了一种光照充电 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池 (如图所示)。光照时, 光催化电解产生电子 (e^-) 和空穴 (h^+), 驱动阴极反应 ($\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$) 和阳极反应 ($\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{h}^+ = 2\text{Li}^+ + \text{O}_2$) 对电池进行充电。下列叙述错误的是 ()



- A. 充电时, 电池的总反应 $\text{Li}_2\text{O}_2 = 2\text{Li} + \text{O}_2$
- B. 充电效率与光照产生的电子和空穴量有关
- C. 放电时, Li^+ 从正极穿过离子交换膜向负极迁移
- D. 放电时, 正极发生反应 $\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- = \text{Li}_2\text{O}_2$

解析: 已知 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池具有良好应用前景, 题图为一种光照充电 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池, 即将光能转化为化学能的电池。由于金属被氧化是可以自发进行的放热反应, 因此可判断原电池反应中 Li 被氧化, 光充电则是将 Li^+ 还原。

还已知光照时, 光催化电解产生电子 (e^-) 和空穴 (h^+), 驱动阴极反应 ($\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$) 和阳极反应 ($\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{h}^+ = 2\text{Li}^+ + \text{O}_2$) 对电池进行充电。与前面的推断一致。

观察题图, 中间的离子交换膜。左边是金属锂, 放电反应为 $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+$, 补充上电子为: $\text{Li} - \text{e}^- = \text{Li}^+$ 。充电反应为 $\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$ 。

右边是光催化电极, 放电反应为 $\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$, Li^+ 可能来自左边的

反应，因此反应方程式为 $\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- = \text{Li}_2\text{O}_2$ 。与之相反的充电反应为 $\text{Li}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{Li}^+$ 。

题目专门提出了“空穴(h^+)驱动阳极反应”， $\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{h}^+ = 2\text{Li}^+ + \text{O}_2$ ，对照传统的阳极反应，空穴相当于某个缺少电子的物质，可以强烈地夺走电子，即 $\text{h}^+ = -\text{e}^-$ 。

综上，原电池放电的电极反应和总反应分别为：

正极： $\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- = \text{Li}_2\text{O}_2$

负极： $\text{Li} - \text{e}^- = \text{Li}^+$

总反应： $\text{O}_2 + 2\text{Li} = \text{Li}_2\text{O}_2$

充电的电解池的电极反应和总反应分别为：

阳极： $\text{Li}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{Li}^+$

阴极： $\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$

总反应： $\text{Li}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{光照}} \text{O}_2 + 2\text{Li}$

放电时， Li^+ 从左侧跨过交换膜移动到右侧。充电时， Li 从右侧跨过交换膜移动到左侧。

逐个分析判断各选项：

选项 A，充电时，电池的总反应是 Li_2O_2 的分解反应 $\text{Li}_2\text{O}_2 = 2\text{Li} + \text{O}_2$ 。正确，排除。

选项 B，已知光催化电解产生的电子和空穴，驱动阴极反应和阳极反应，因此充电效率与光照产生的电子和空穴量有关。正确，排除。

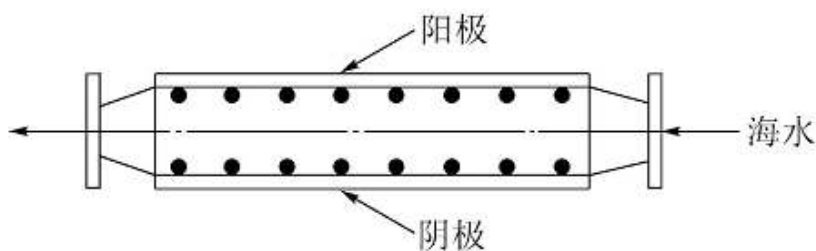
选项 C，放电时， Li^+ 从左侧的负极跨过交换膜到右侧的正极。错误，备选。

选项 D，放电时，正极发生反应 $\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- = \text{Li}_2\text{O}_2$ ，与前面的分析一致。正确，排除。

本题选 C。

5. (2020 全国乙) 沿海电厂采用海水为冷却水，但在排水管中生

物的附着和滋生会阻碍冷却水排放并降低冷却效果。为解决这一问题，通常在管道口设置一对惰性电极（如图所示），通入一定的电流。



下列叙述错误的是（ ）

- A. 阳极发生将海水中的 Cl^- 氧化生成 Cl_2 的反应
- B. 管道中可以生成氧化灭杀附着生物的 NaClO
- C. 阴极生成的 H_2 应及时通风稀释安全地排入大气
- D. 阳极表面形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等积垢需要定期清理

解析：题干已知在管道口设置惰性电极并通入电流，说明是电解池。观察示意图，上方为阳极，应当发生氧化反应；下方为阴极，应当发生还原反应。海水从右边进入从左边离开。具体反应不太了解，目的是解决生物附着和滋生的问题，有可能会制造些有毒有害的灭菌剂。逐个分析判断各选项：

选项 A，根据该选项，电极可能是电解海水，海水的主要成分为 NaCl ，产生氯气用来消毒。从氯离子变成氯气发生氧化反应，发生在阳极。正确，排除。

选项 B，由于选项 A 成立，那么氯气可以发生歧化反应生成 NaCl 和 NaClO ， NaClO 有氧化性可以起到杀菌的作用。正确，排除。

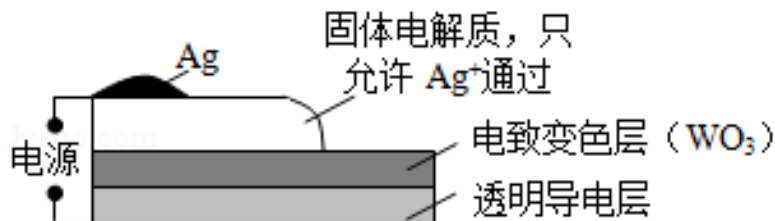
选项 C，阴极发生还原反应，海水中氢离子优先于钠离子被还原，生成无毒无害且不溶于水的氢气。正确，排除。

选项 D， OH^- 的生成是由于氢离子被氧化为氢气，氢离子的氧化反应发生在阴极，因此 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等积垢主要产生在阴极。错误，备选。

本题选 D。

6.（2020 全国 II）电致变色器件可智能调控太阳光透过率，从而

实现节能。如图是某电致变色器件的示意图。当通电时， Ag^+ 注入到无色 WO_3 薄膜中，生成 Ag_xWO_3 ，器件呈现蓝色，对于该变化过程，下列叙述错误的是（ ）



- A. Ag 为阳极
- B. Ag^+ 由银电极向变色层迁移
- C. W 元素的化合价升高
- D. 总反应为: $\text{WO}_3 + x\text{Ag} = \text{Ag}_x\text{WO}_3$

解析：本题考察氧化还原反应和电化学的基本知识。

根据题图可知，最上层为金属 Ag 单质，且第二层只允许 Ag^+ 通过。结合文字条件可知：通电时，Ag 被氧化为 Ag^+ ，通过第二层后抵达电致变色层，与 WO_3 反应生成 Ag_xWO_3 ，致使器件呈现蓝色。

其中， WO_3 中 W 显 +6 价， Ag_xWO_3 由于引入了 +1 价的 Ag^+ ，因此 W 的化合价降低为 $6-x$ 。逐个分析判断各选项：

选项 A，Ag 变为 Ag^+ ，化合价升高，发生的为氧化反应，发生氧化反应的为阳极。正确，排除。

选项 B，根据题目文字信息可知， Ag^+ 通过第二层抵达电致变色层。正确，排除。

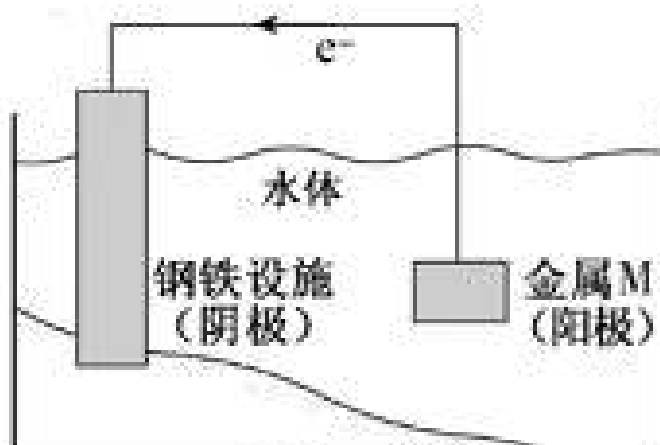
选项 C， WO_3 与 Ag^+ 反应生成 Ag_xWO_3 ，W 由 +6 价降低为 $6-x$ 价，化合价降低。错误，备选。

选项 D，该反应的反应物、产物与题目信息一致，方程满足物料守恒、电荷守恒、化合价守恒。正确，排除。

本题选 C。

7. (2020 江苏) 将金属 M 连接在钢铁设施表面，可减缓水体中钢

铁设施的腐蚀。在题图所示的情境中，下列有关说法正确的是（ ）



- A. 阴极的电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$
- B. 金属M的活动性比Fe的活动性弱
- C. 钢铁设施表面因积累大量电子而被保护
- D. 钢铁设施在河水中的腐蚀速率比在海水中的快

解析：根据题图和题干可知，本题考察电化学的知识，主要为防止金属生锈，涉及原电池反应较多，电解池较少。

根据已知信息，将金属M连在钢铁设施表面，以减缓水体中钢铁设施的腐蚀。根据图中电子的流向，可知M传递电子给钢铁，导致M“代替”钢铁被氧化。图中也注明了M为阳极，发生氧化反应，钢铁为阴极，发生还原反应。

一般保护金属M需要比被保护的金属钢铁更活泼，才能优先于金属被氧化，防止金属被氧化。

逐个分析判断各选项：

选项A，阴极发生还原反应化合价降低，由于金属M存在是为了防止钢铁被氧化，因此氧化剂不是被氧化的铁，而是空气中的氧气。错误，排除。

选项B，由于金属M需要提供电子给钢铁，优先于金属被氧化，因此M的活泼性要比Fe更强。错误，排除。

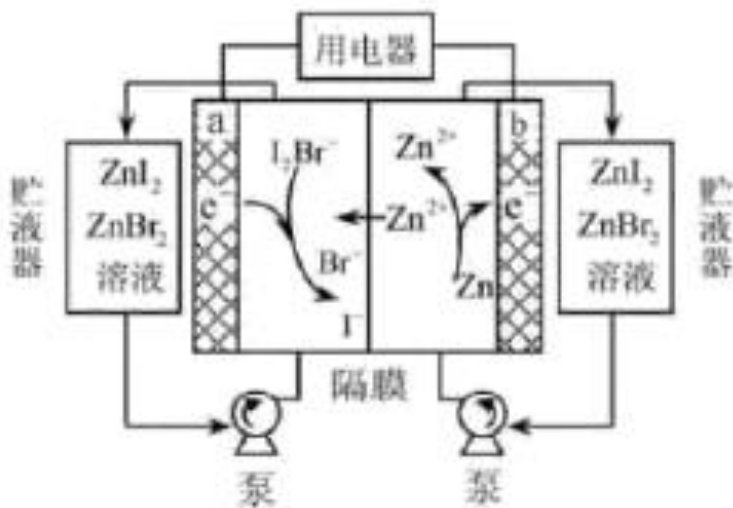
选项C，由于M的活泼性比钢铁强，即M的还原性比钢铁强，因

此钢铁可从M处“抢夺”电子，用于其表面的氧化反应，防止钢铁被氧化腐蚀。正确，备选。

选项 D，钢铁被腐蚀的速率与所在溶液中离子的浓度有关，离子浓度越大，导电性越强，越容易被腐蚀。河水一般为淡水，离子浓度很低，海水中离子浓度很高，因此钢铁设施在海水中腐蚀得更快。错误，排除。

本题选 C。

8. (2019 天津) 我国科学家研制了一种新型的高比能量锌-碘溴液流电池, 其工作原理示意图如下。图中贮液器可储存电解质溶液, 提高电池的容量。下列叙述不正确的是:



- A. 放电时, a 电极反应为 $\text{I}_2\text{Br}^- + 2\text{e}^- = 2\text{I}^- + \text{Br}^-$
- B. 放电时, 溶液中离子的数目增大
- C. 充电时, b 电极每增重 0.65 g, 溶液中有 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 被氧化
- D. 充电时, a 电极接外电源负极

解析：题干中给出了锌-碘溴液流电池，说明本题是关于原电池的问题，原电池的电极分别为 Zn，以及 I 和 Br 的有关物质组成。

观察电池的示意图，最上方为用电器，分别与左边的电极 a、右边的电极 b 相连。

电极 a 由两部分组成, 左边独立的储液器里为 ZnI_2 和 ZnBr_2 。右边为原电池的左半边, 箭头有两个根部, 分别为 e^- 和 I_2Br^- , 末端指向 I^- 和 Br^- , 配平后可写出反应方程式为: $\text{I}_2\text{Br}^- + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{I}^-$ 。电极 a 消耗了电子, 发生还原反应, 为电池的正极。

电极 b 也由两部分组成, 右边独立的储液器里也为 ZnI_2 和 ZnBr_2 。左边为原电池的右半边, 箭头根部为 Zn , 有两个末端, 分别为 Zn^{2+} 和 e^- , 配平后可写出反应方程式为: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$ 。电极 b 给出了电子, 发生氧化反应, 为电池的负极。

综上, 正极反应为: $\text{I}_2\text{Br}^- + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{I}^-$

负极反应为: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$

总的原电池反应为 $\text{I}_2\text{Br}^- + \text{Zn} = \text{Br}^- + 2\text{I}^- + \text{Zn}^{2+}$

逐个分析判断各选项:

选项 A, 按照上面的分析, 正确, 排除。

选项 B, 根据总的原电池反应 $\text{I}_2\text{Br}^- + \text{Zn} = \text{Br}^- + 2\text{I}^- + \text{Zn}^{2+}$, 反应前后离子数量增多, 正确, 排除。

选项 C, 充电时, 发生的是放电反应的逆反应:

电极 a 的充电反应为: $\text{Br}^- + 2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2\text{Br}^-$

电极 b 的充电反应为: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$

b 极增重 0.65 g, 即生成了 0.01 mol Zn, 根据电极 b 的反应方程式 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ 可知: 共转移 0.02 mol 电子。再根据电极 a 的反应方程式 $\text{Br}^- + 2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2\text{Br}^-$ 可知: 转移 0.02 mol 电子, 则有 0.02 mol I^- 被氧化。正确, 排除。

选项 D, 充电时, 电极 a 发生反应 $\text{Br}^- + 2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2\text{Br}^-$, 需要对外输出电子, 应当与外电源接收电子的正极相连。错误, 备选。

本题选 D。

9. (2019 海南) 连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 俗称保险粉, 易

溶于水，常用于印染、纸张漂白等。回答下列问题：

(1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 中 S 的化合价为_____。

(2) 向锌粉的悬浮液中通入 SO_2 ，制备 ZnS_2O_4 ，生成 1 mol ZnS_2O_4 ，反应中转移的电子数为_____mol；向 ZnS_2O_4 溶液中加入适量 Na_2CO_3 ，生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 并有沉淀产生，该反应的化学方程式为_____。

(3) $\text{Li}-\text{SO}_2$ 电池具有高输出功率的优点。其正极为可吸附 SO_2 的多孔碳电极，负极为金属锂，电解液为溶解有 LiBr 的碳酸丙烯酯-乙腈溶液。电池放电时，正极上发生的电极反应为 $2\text{SO}_2 + 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ，电池总反应式为_____。该电池不可用水替代混合有机溶剂，其原因是_____。

解析：题干已知连二亚硫酸钠的分子式为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，易溶于水，常用于印染、纸张漂白等，因此可能具有漂白性。由于化合物中 Na 通常为 +1 价，O 通常为 -2 价，可求得 S 为 +3 价，因此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 可能具有氧化性和还原性。

逐个分析解答各小问：

(1) 化合物中 Na 通常为 +1 价，O 通常为 -2 价， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 分子整体为电中性，因此 $1 \times 2 + 2x + (-2) \times 4 = 0$ ，解得 $x = 3$ ，即 S 的化合价为 +3。

(2) 向锌粉的悬浮液中通入 SO_2 ，制备 ZnS_2O_4 ，生成 1 mol ZnS_2O_4 。
Zn 由 0 价升高到 +2 价，S 由 +4 价降低到 +3 价，因此反应中 Zn 与 S 的系数比为 1:2，反应方程式为： $\text{Zn} + 2\text{SO}_2 = \text{ZnS}_2\text{O}_4$ ，每发生 1 mol 反应，生成 1 mol ZnS_2O_4 ，每 mol Zn 失去 2 mol 电子，反应中转移的电子数为 2 mol。

向 ZnS_2O_4 溶液中加入适量 Na_2CO_3 ，生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 并有沉淀产生。反应物是 ZnS_2O_4 和 Na_2CO_3 ，产物中有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ，沉淀很可能是 ZnCO_3 ，是很普通的复分解反应，记得不要遗漏沉淀符号，化学方程式为 $\text{ZnS}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{ZnCO}_3 \downarrow$ 。

(3) 已知 $\text{Li}-\text{SO}_2$ 电池具有高输出功率的优点。其正极为可吸附

SO₂的多孔碳电极，负极为金属锂。

正极发生还原反应，可能是SO₂中+4的S降低为+3价，生成S₂O₄²⁻。

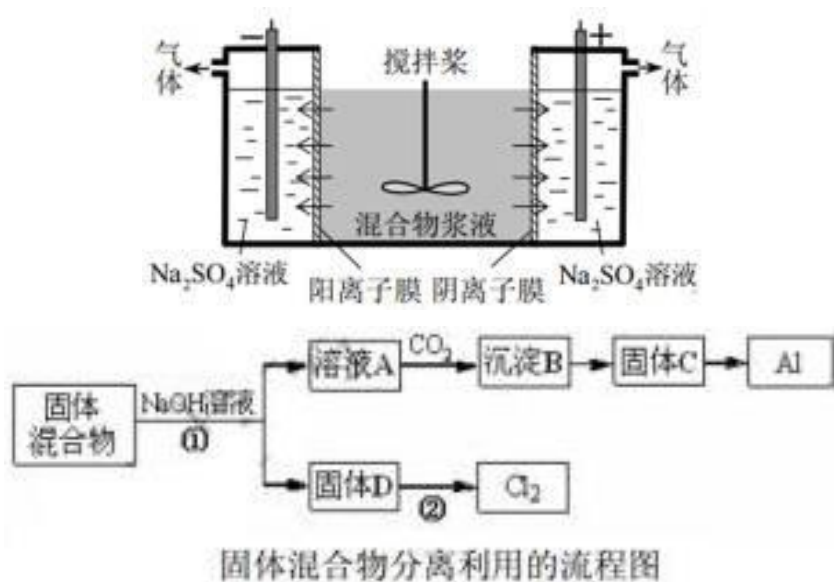
负极发生氧化反应，可能是Li被氧化为Li⁺。

若是如此，总反应为 $2\text{Li} + 2\text{SO}_2 = \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。

电解液为溶解有LiBr的碳酸丙烯酯-乙腈溶液。电池放电时，正极上发生的电极反应为 $2\text{SO}_2 + 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ，表明前面的推测正确，电池总反应式为 $2\text{Li} + 2\text{SO}_2 = \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。

该电池不可用水替代混合有机溶剂，其原因是锂是很活泼的金属，可以与水发生反应。

10. (2017 天津) 某混合物浆液含 Al(OH)₃、MnO₂ 和少量 Na₂CrO₄。考虑到胶体的吸附作用使 Na₂CrO₄ 不易完全被水浸出，某研究小组利用设计的电解分离装置 (如图所示)，使浆液分离成固体混合物和含铬元素溶液，并回收利用。使浆液分离成固体混合物和含铬元素溶液，并回收利用。回答I和II中的问题。



I. 固体混合物的分离和利用 (流程图中的部分分离操作和反应条件未标明)

(1) 反应①所加试剂 NaOH 的电子式为 _____，B → C 的反应

条件为_____， $C \rightarrow Al$ 的制备方法称为_____。

(2) 该小组探究反应②发生的条件。D与浓盐酸混合，不加热，无变化；加热有 Cl_2 生成，当反应停止后，固体有剩余，此时滴加硫酸，又产生 Cl_2 。由此判断影响该反应有效进行的因素有（填序号）_____。

a. 温度 b. Cl^- 的浓度 c. 溶液的酸度

(3) $0.1 \text{ mol } Cl_2$ 与焦炭、 TiO_2 完全反应，生成一种还原性气体和一种易水解成 $TiO_2 \cdot xH_2O$ 的液态化合物，放热 4.28 kJ ，该反应的热化学方程式为_____。

II. 含铬元素溶液的分离和利用

(4) 用惰性电极电解时， CrO_4^{2-} 能从浆液中分离出来的原因是_____，分离后含铬元素的粒子是_____；阴极室生成的物质为_____（写化学式）。

解析：已知某混合物浆液含 $Al(OH)_3$ 、 MnO_2 和少量 Na_2CrO_4 。根据已学知识可知 $Al(OH)_3$ 和 MnO_2 都难溶于水， Na_2CrO_4 的溶解性暂不知，但是绝大多数钠盐和钾盐都可溶。

还已知胶体的吸附作用使 Na_2CrO_4 不易完全被水浸出，由此可暂时认为 Na_2CrO_4 应当可溶于水，由于被 $Al(OH)_3$ 胶体吸附，导致没有全都溶于水中。

某研究小组利用设计的电解分离装置，使浆液分离成固体混合物和含铬元素溶液，即将浆液分为 $Al(OH)_3$ 和 MnO_2 固体与含铬元素溶液。

观察装置图，中间是混合物浆液和搅拌桨，两侧是 Na_2SO_4 溶液。左侧与混合物浆液之间由阳离子膜隔开，与电源的负极相连。右侧与混合物浆液之间由阴离子膜隔开，与电源的正极相连。两侧还都有气体排出。

再观察流程图，起初是固体混合物。

第①步用 NaOH 溶液处理, 则 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 都溶解为 NaAlO_2 , 胶体消失, Na_2CrO_4 也都溶解, 只剩固体 MnO_2 , 也就是固体 D。

第②步由 D 得到 Cl_2 , 应该是已经学习的用 MnO_2 氧化 HCl 制取 Cl_2 的反应。

溶液 A 中通入酸性气体 CO_2 , NaAlO_2 又变为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 变成固体 C 之后又得到 Al。

根据题干中“使浆液分离成固体混合物和含铬元素溶液”可知铬元素还在溶液中, 没有变成固体。

根据上述信息, 逐个分析解答各小问:

I. 固体混合物的分离和利用 (流程图中的部分分离操作和反应条件未标明)

(1) NaOH 由 Na^+ 和 OH^- 构成, 离子间为离子键, O-H 间为共价键, 再补齐 O 的孤对电子, NaOH 的电子式为: $\text{Na}^+[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:H}]^-$ 。

沉淀 B 应当为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 经 $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 后, 由 $\text{C} \rightarrow \text{Al}$ 得到 Al 单质, 则 B 应当为介于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al 之间的物质, 很可能为 Al_2O_3 , $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 的反应条件为煅烧, 由 Al_2O_3 制备 Al 的方法称为电解。

(2) 该小组探究反应②发生的条件, 根据所学知识, 反应②应当是 $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

D 与浓盐酸混合, 不加热, 无变化, 表明该反应需要加热。

加热有 Cl_2 生成, 当反应停止后, 固体有剩余, 表明 MnO_2 过量。

此时滴加硫酸, 又产生 Cl_2 , 应当是溶液中 MnCl_2 的 Cl^- 在酸性和加热条件下继续被过量的 MnO_2 氧化, 因此温度和 H^+ 浓度 (即溶液酸度) 都对该反应的有效进行有影响。

只要有 Cl^- , 反应都能进行, 与其浓度大小无关。

本题选 ac。

(3) 0.1 mol Cl_2 与焦炭、 TiO_2 完全反应, 生成一种还原性气体和

一种易水解成 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的液态化合物。

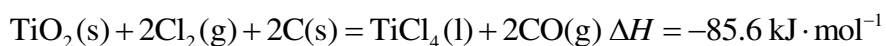
焦炭就是 C 单质，在 Cl_2 、C、 TiO_2 之间可能产生的产物中，还原性气体最可能是 CO。

易水解成 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的液态化合物，首先排除原反应物 TiO_2 ，可能是 TiCl_4 ，水解后生成 TiO_2 （吸水后变为 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）和 HCl。

该反应容易配平，把 TiO_2 中的 O 都用来与 C 形成 CO，剩下的 Ti 与 Cl_2 结合成 TiCl_4 即可。

其中 TiO_2 和 C 是固体，已知 TiCl_4 是液态混合物的成分，因此是液体，应该也是固体， Cl_2 和 CO 是气体。

0.1 mol Cl_2 反应放热 4.28 kJ，则 2 mol Cl_2 反应放热 $4.28 \text{ kJ} \times 20 = 85.6 \text{ kJ}$ 。反应放热， ΔH 为负数。热化学方程式为：



II. 含铬元素溶液的分离和利用

（4）用惰性电极电解时， CrO_4^{2-} 能从浆液中分离出来的原因是该离子是阴离子，可通过阴离子交换膜移动到电解池的阳极，从而脱离浆液。

分离后含铬元素的粒子有原来的 CrO_4^{2-} ，还可能有 CrO_4^{2-} 在阳极发生氧化反应，生成重铬酸根离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。

阴极室发生还原反应。阴极室被阳离子交换膜隔开，可被还原的只有 H^+ 和 Na^+ ，只有 H^+ 被还原，反应方程式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ ，生成的物质为 H_2 和 OH^- 。

第十章 化学反应原理综合

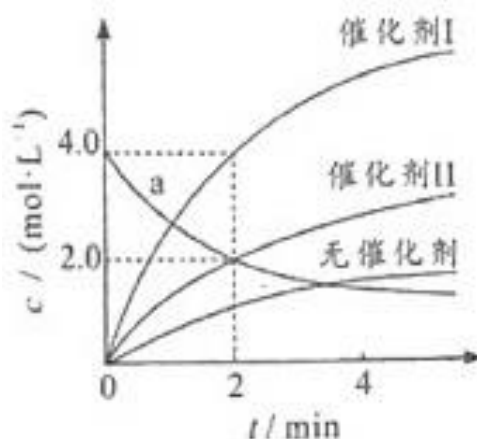
化学反应原理是解答题中几乎必然出现的综合性题目。化学反应原理题目的综合性很强,这是因为其三个主要方面(能量变化、速率、平衡)之间共用同一套原理和模型,且相互之间有非常直接的联系。水溶液中的平衡和电化学是两类最主要的题型。

对于化学反应原理的题目,分析解决的主要原理就是关于能量变化、速率、平衡的基本规律,以及涉及到的公式,有时需要利用前面小问的结论作为条件,用于解答后续的小问,有时需要综合考虑单纯理论之外的因素,例如绿色化学等。

虽然一些题目看上去很长,可能涉及到很多个反应,可能有很多图表,实际上只要认真耐心地逐个解答就可以,大部分时候题目都只是“复杂”,并不“困难”,难度主要集中在复杂系统的化学平衡上。

化学反应原理的题目总是伴随图表的分析,常见的有:系统能量-反应进度、物质浓度-时间等与参数有关的图表,以及通过小球或其他图形表示分子的反应机理的示意图。对于数据图表,根据图表中的数据获取反应的相关信息进行分析即可。对于反应机理,可以当作“拼插积木”看懂每一个步骤发生的变化和细节。

1. (2022 广东) 在相同条件下研究催化剂I、II对反应 $X \rightarrow 2Y$ 的影响,各物质浓度 c 随反应时间 t 的部分变化曲线如图,则 ()



- A. 无催化剂时，反应不能进行
- B. 与催化剂I相比，II使反应活化能更低
- C. a 曲线表示使用催化剂II时X 的浓度随 t 的变化
- D. 使用催化剂I时， $0\sim 2\text{ min}$ 内， $v(\text{X})=1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

解析：已知题目在相同条件下研究催化剂I、II对反应 $\text{X}\rightarrow 2\text{Y}$ 的影响，题图为各物质浓度 c 随反应时间 t 的部分变化曲线。

题图的横坐标为时间，纵坐标为物质的量浓度。图中有4条曲线，三条上升，并且分别标注了“催化剂I”、“催化剂II”、“无催化剂”，还有一条曲线下降。下降的曲线应当表示反应物X的浓度随时间而减少，三条上升的曲线表示产物Y的浓度随时间而上升。

根据产物浓度的曲线上升的速率，可知催化剂I的效率高于催化剂II。根据反应方程式 $\text{X}\rightarrow 2\text{Y}$ 中的系数比，每消耗 1 mol X 可生成 2 mol Y 。 $t=2\text{ min}$ 时，X的浓度下降了 $4.0-2.0=2.0(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ，则生成的Y的浓度应为 $2\times 2.0=4.0(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ，可知与图中唯一表示X浓度的曲线对应的表示Y浓度的曲线应当为“催化剂I”。

根据上述信息，逐个分析判断各选项：

选项A，从图中可读出，无催化剂时，仍有Y生成。错误，排除。

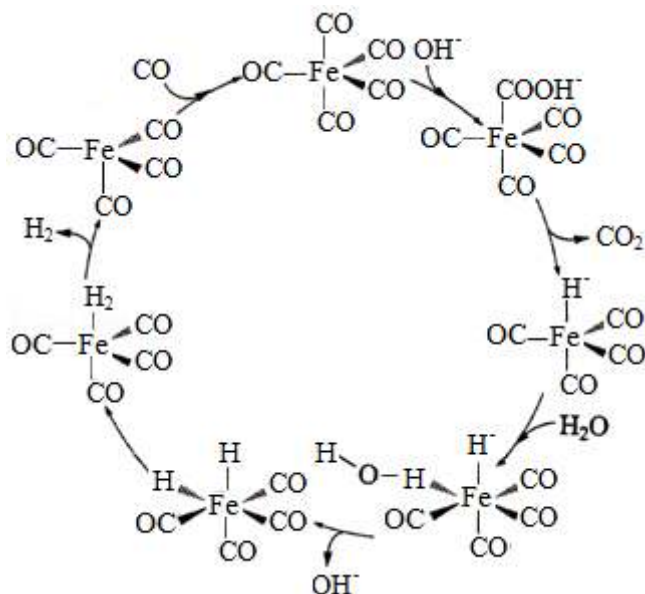
选项B，催化剂II的效率低于催化剂I，因此使活化能更高。错误，排除。

选项C，根据前面的分析，a曲线表示使用催化剂I时X的浓度随 t 的变化。错误，排除。

选项D，从图中可读出，使用催化剂I时， $0\sim 2\text{ min}$ 内，X的浓度下降了 $4.0-2.0=2.0(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ，则 $v(\text{X})=\frac{2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{2\text{ min}}=1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。正确，备选。

本题选D。

2. (2020 全国II) 据文献报道: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 催化某反应的一种反应机理如图所示。下列叙述错误的是 ()



- A. OH^- 参与了该催化循环
- B. 该反应可产生清洁燃料 H_2
- C. 该反应可消耗温室气体 CO_2
- D. 该催化循环中 Fe 的成键数目发生变化

解析: 本题图形看起来较复杂, 只要先找到催化剂 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的初始状态, 逐步分析即可。

从图中可读出: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在图中正上方位置, 反应从这里开始。

第一步 (正上方): $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{CO})_4\text{COOH}^-$

OH^- 与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 上的一个 CO 结合生成 COOH^-

第二步 (右上方): $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{COOH}^- = \text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}^- + \text{CO}_2$

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{COOH}^-$ 的 COOH^- 脱去一个 CO_2 分子, H^- 直接与 Fe 相连。

第三步 (右下方): $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HOH}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}^-$

一个 H_2O 通过 H 与 Fe 相连。

第四步 (正下方): $\text{HOH}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}^- = \text{H}-\text{Fe}(\text{CO})_4-\text{H} + \text{OH}^-$

相当于上一步与 Fe 相连的 H_2O 脱去一个 OH^- , 剩下的部分恰好显

电中性。

第五步（左下方）： $\text{H}-\text{Fe}(\text{CO})_4-\text{H}=\text{Fe}(\text{CO})_4-\text{H}_2$

与Fe相连的两个H连接到了一起。

第六步（左上方）： $\text{Fe}(\text{CO})_4-\text{H}_2=\text{Fe}(\text{CO})_4+\text{H}_2$

分解出一个 H_2 。

第七步（左上方）： $\text{Fe}(\text{CO})_4+\text{CO}=\text{Fe}(\text{CO})_5$

恢复到催化剂的初始状态。

综合看上述过程，催化剂 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 依次：

第一步：吸收一个 OH^-

第二步：释放一个 CO_2

第三步：吸收一个 H_2O

第四步：释放一个 OH^-

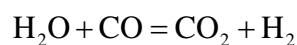
第五步：自身结构变化

第六步：释放一个 H_2

第七步：吸收一个 CO

吸收的分子都相当于是反应物，释放的分子都相当于是产物，则总反应方程式为： $\text{OH}^-+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}=\text{CO}_2+\text{OH}^-+\text{H}_2$

消去反应物和产物中都出现的分子，则净反应方程式为：



该反应将 H_2O 和 CO 转化为 CO_2 和 H_2 。

逐个分析判断各选项：

选项 A，从上述过程中可知 OH^- 参与了催化循环。正确，排除。

选项 B，从净反应可知，该反应产生了 H_2 。正确，排除。

选项 C，从净反应可知，该反应产生了 CO_2 。错误，备选。

选项 D，根据各反应步骤可知，Fe起初形成5个价键。第三步引入 H_2O 后，Fe形成6个价键。第五步两个H连接到一起Fe又形成5个

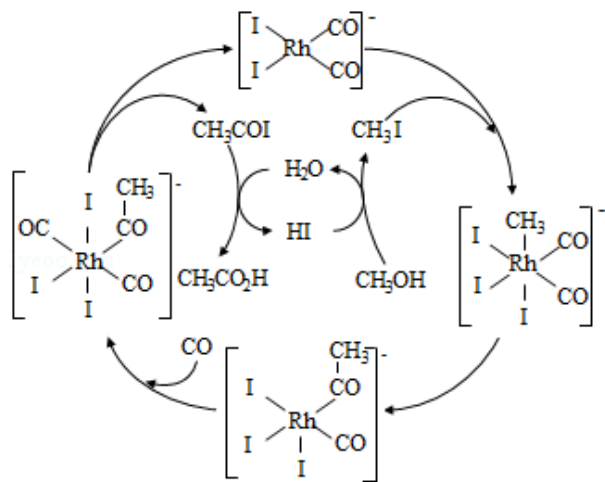
价键。第六步脱去 H_2 后 Fe 只形成 4 个价键。上述过程中, Fe 的成键数目发生了变化。正确, 排除。

本题选 C。

只需仔细观察大循环“分支”处各个小箭头表示的“加入”和“释放”, 分别作为反应物和产物, 就能很快得到净反应的方程式(未配平)。

若要理解反应的机理, 确认 Fe 的成键数目是否发生变化等细节, 则需认真分析各步反应。

3. (2020 全国 I) 铑的配合物离子 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 可催化甲醇羰基化, 反应过程如图所示。下列叙述错误的是 ()



- A. CH_3COI 是反应中间体
- B. 甲醇羰基化反应为 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
- C. 反应过程中 Rh 的成键数目保持不变
- D. 存在反应 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} = \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$

解析: 本题考察对有机催化反应机理的阅读理解, 具有较大难度, 需在学习有机化学反应时注重对反应机理过程的理解。

在分析研究化学反应的机理时, 一般从反应物出发, 依次理解各步骤“什么变成了什么”, 直到最终生成产物。

对于有催化剂参与的反应, 需注重分析 (1) 催化剂从哪一步开

始参与反应,(2)催化剂变成了什么,(3)哪一步重新生成了催化剂。

下面分析该反应。

题目说明该反应为铑的配合物离子催化甲醇羰基化。反应物应当为甲醇,催化剂为铑的配合物,产物为甲醇的羰基化产物。

虽然根据语句难以判断产物的具体类型和结构,但可大致猜测产物中有个羰基,至于是直接加上一个 $-\text{CO}-$ 还是把某个 C 变为 $-\text{CO}-$,可根据反应机理图分析。

先从图中找出反应物甲醇 CH_3OH ,在图中间靠右的位置。

第一步反应在图中间靠右,为: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$

接下来跟踪主要产物 CH_3I 。

第二步反应在图右侧, CH_3I 与图上方的催化剂 $\left[\begin{array}{c} \text{I} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Rh} \\ / \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{CO} \end{array} \right]^-$ 发生加

成反应,生成 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Rh} \\ / \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{CO} \end{array} \right]^-$ 。

这步反应可看作 CH_3I 的一个 $\text{C}-\text{H}$ 键断开,分别与催化剂中心的 Rh 成键。

第三步反应沿箭头走到图下方, $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Rh} \\ / \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{CO} \end{array} \right]^-$ 变为 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Rh} \\ / \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{CO} \end{array} \right]^-$, 可

看作 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Rh} \\ / \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{CO} \end{array} \right]^-$ 的 $-\text{CH}_3$ 转移到一个 $-\text{CO}$ 上。

第四步反应沿箭头转到图左侧,加入一个 CO ,中心的 Rh 再次与

6个原子或原子团相连,变为 $\left[\begin{array}{c} \text{OC} \quad \text{I} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad | \quad / \\ \text{Rh} \\ / \quad | \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{CO} \end{array} \right]^-$ 。

第五步反应沿箭头转到图上方， $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} - \text{Rh} - \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{I} \quad \text{I} \end{array} \right]^-$ 脱去一个 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 和 $\text{I}-$ ，变回原来的催化剂 $\left[\begin{array}{c} \text{I} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Rh} \\ / \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{CO} \end{array} \right]^-$ 。 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 和 $\text{I}-$ 以 CH_3COI 分子的形式整体脱去。

第六步反应在图中央靠左， CH_3COI 水解生成 CH_3COOH 和 HI 。 HI 继续与下一个反应物 CH_3OH 发生下一轮反应。

CH_3COOH 就是 CH_3OH 羰基化的产物，相当于在 CH_3OH 的 $\text{C}-\text{O}$ 键中间插入一个羰基。

根据上述反应过程，逐个分析判断各选项：

选项 A，第五步反应生成了 CH_3COI ，之后水解生成最终产物 CH_3COOH 和 HI ，在反应中间产生，然后又消耗，是反应中间体。正确，排除。

选项 B，根据反应过程可知，反应物为 CH_3OH 和 CO ，产物为 CH_3COOH ，因此该反应可写为 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} = \text{CH}_3\text{COOH}$ 。正确，排除。

选项 C，反应过程中，催化剂的中心 Rh 起初与四个原子（团）相连。第二步反应中， Rh 插入 CH_3-I ，与六个原子（团）相连。第三步反应中， CH_3- 发生转移， Rh 与五个原子（团）相连。第四步反应中， Rh 吸收一个 CO ，又与六个原子（团）相连。第五步反应中， Rh 脱去一个 CH_3COI ，回到初始状态，与四个原子（团）相连。 Rh 的成键数目始终在变化。错误，备选。

选项 D，这是该系列反应的第一步，正确，排除。

本题选 C。

4. (2020 江苏) CO_2/HCOOH 循环在氢能的贮存/释放、燃料电池等方面具有重要应用。

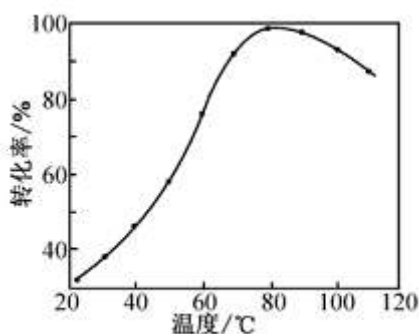


图-1

(1) CO_2 催化加氢。在密闭容器中，向含有催化剂的 KHCO_3 溶液 (CO_2 与 KOH 溶液反应制得) 中通入 H_2 生成 HCOO^- ，其离子方程式为 _____；其他条件不变， HCO_3^- 转化为 HCOO^- 的转化率随温度的变化如图-1 所示。反应温度在 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 范围内， HCO_3^- 催化加氢的转化率迅速上升，其主要原因是_____。

(2) HCOOH 燃料电池。研究 HCOOH 燃料电池性能的装置如图-2 所示，两电极区间用允许 K^+ 、 H^+ 通过的半透膜隔开。

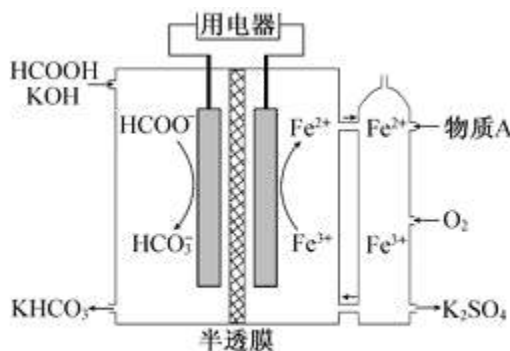


图-2

① 电池负极电极反应式为 _____；放电过程中需补充的物质 A 为 _____ (填化学式)。

② 图-2 所示的 HCOOH 燃料电池放电的本质是通过 HCOOH 与 O_2 的反应，将化学能转化为电能，其反应的离子方程式为 _____。

(3) HCOOH 催化释氢。在催化剂作用下， HCOOH 分解生成 CO_2 和 H_2 可能的反应机理如图-3 所示。

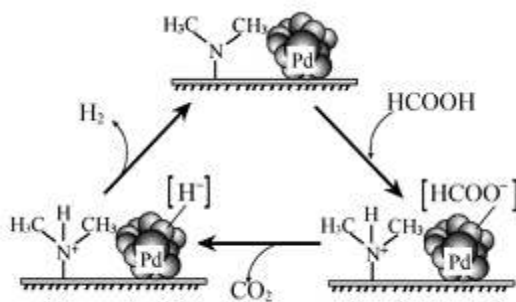


图-3

① HCOOD 催化释氢反应除生成 CO_2 外, 还生成_____ (填化学式)。

② 研究发现: 其他条件不变时, 以 HCOOK 溶液代替 HCOOH 催化释氢的效果更佳, 其具体优点是_____。

解析: 题干信息给出了进行化学反应的主要物质: CO_2/HCOOH , 并说明了涉及氢能, 很可能有 H_2 参与, 以及设计燃料电池, 因此涉及到的净反应很可能与燃烧反应类似, 即某物质被 O_2 氧化。

逐个分析解决各小问:

(1) 题目明确反应为向 HCO_3^- 溶液中通入 H_2 生成 HCOO^- , 明确了主要的反应物与产物, 可初步写出反应方程式: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOO}^-$ 。

比较反应物与产物, HCOO^- 比 HCO_3^- 少了一个 O , 但电荷数相等, 少掉的一个 O 很可能与 H_2 结合生成 H_2O 。因此离子方程式为:



图-1 中转化率随温度不是简单的只递增或只递减, 而是先增后减, 因此不是由于反应吸热或放热的热力学因素导致。由于本小问开头即说明是“ CO_2 催化加氢”, 因此在一定范围内升温导致转化率迅速上升, 很可能是因为升温使得催化剂的催化效率提高, 之后温度过高反而导致催化剂效率降低。

(2) 题目明确为燃料电池, 并给出了装置图。左半边的反应比较陌生, 先分析右半边。右半边的电极反应为 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, 发生的是得到电子的还原反应, 为电池的正极。因此左边应为负极, 发生失去电

子的氧化反应。

此外，右边还连了一套装置，发生的反应为 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ，且有 O_2 参与，说明 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 循环利用。

左边的电极反应为 $\text{HCOO}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ ，根据上面的分析可知是氧化反应。从 HCOO^- 变成 HCO_3^- 需要一个 O，碱性溶液中常用的方法为将 2OH^- 变为 H_2O ，负极电极反应式为： $\text{HCOO}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

A 发生的反应为 O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，被还原的 O_2 的去处一般为： $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ，因此需要补充酸。根据图中右下角流出的为 K_2SO_4 可知使用的酸是 H_2SO_4 。

结合第 (1) 问的反应 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2 = \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ，第 (2) 问的负极反应中 HCOO^- 和 HCO_3^- 的位置与 (1) 相反，因此该原电池反应类似于第 (1) 问反应的逆反应： $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2$ 。由于使用了 O_2 ，因此生成的 H_2 被 O_2 氧化，净反应为 $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ，约去 H_2O 并把系数化为整数得： $2\text{HCOO}^- + \text{O}_2 = 2\text{HCO}_3^-$ 。

(3) 仔细阅读图-3，是一个循环，一般先从输入物质开始，从输出物质结束。上→右下为输入了 HCOOH ，先从这里入手。

上方的结构中，N 连有两个 $-\text{CH}_3$ ，旁边是一团 Pd。

从上到右下，吸收一个 HCOOH 分子，其中 HCOO^- 与 Pd 相连， H^+ 与 N 成键。

从右下到左下，释放出一个 CO_2 ，Pd 与一个 H^- 相连，N 不变。

从左下到上，以 H_2 的形式脱去 N 上的 H^+ 和 Pd 上的 H^- ，回到原来的状态。

具体分析解决问题：

根据催化过程可知， HCOOH 脱去 CO_2 后，剩下的两个 H 原子以 H^+ 和 H^- 形式存在，其中 H^+ 来自于 HCOOH 右边与 O 相连的 H， H^- 来自于

HCOOH 左边与 C 相连的 H。

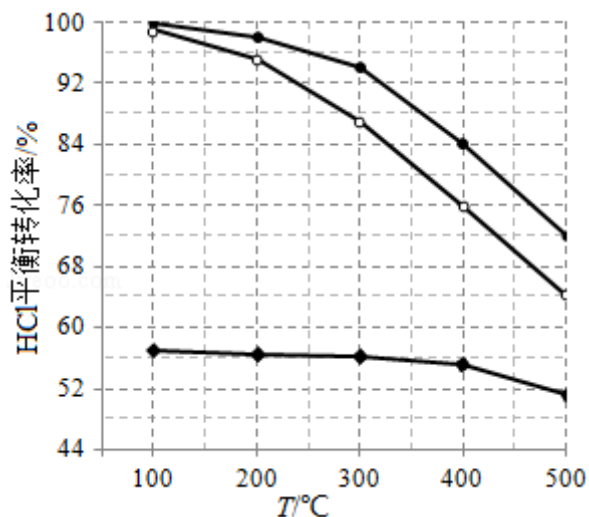
同理，HCOOD 脱去 CO_2 后，右边与 O 相连的 D 变为 D^+ ，左边与 C 相连的 H 变为 H^- ，生成 HD（也可写为 DH）。

HCOOH 是弱酸，较难电离。HCOOK 是盐，更容易电离。根据催化机理可知，HCOOH 需分解为 H^+ 与 HCOO^- ，分别与催化剂的不同部分相连，因此使用更容易电离的 HCOOK 可提高反应进行的速率。

此外，KH 与 H_2O 反应生成 KOH 和 H_2 ，KOH 可吸收释放出的 CO_2 ，令得到的氢气的纯度更高。

5. (2019 全国 III) 近年来，随着聚酯工业的快速发展，氯气的需求量和氯化氢的产出量也随之迅速增长。因此，将氯化氢转化为氯气的技术成为科学研究的热点。回答下列问题：

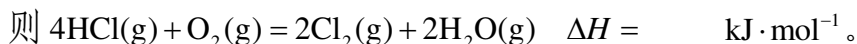
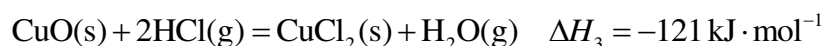
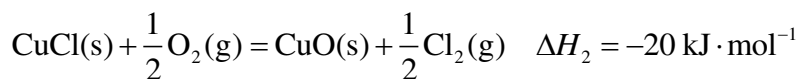
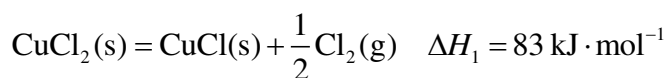
(1) Deacon 发明直接氧化法为： $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。如图为刚性容器中，进料浓度比 $c(\text{HCl}):c(\text{O}_2)$ 分别等于 1:1、4:1、7:1 时 HCl 平衡转化率随温度变化的关系：



可知反应平衡常数 $K(300\text{ }^\circ\text{C})$ 大于 $K(400\text{ }^\circ\text{C})$ 填“大于”或“小于”)。设 HCl 初始浓度为 c_0 ，根据进料浓度比 $c(\text{HCl}):c(\text{O}_2) = 1:1$ 的数据计算 $K(400\text{ }^\circ\text{C}) =$ (列出计算式)。按化学计量比进料可以保持反应物高转化率，同时降低产物分离的能耗。进料浓度比 $c(\text{HCl}):c(\text{O}_2)$ 过低、

过高的不利影响分别是_____。

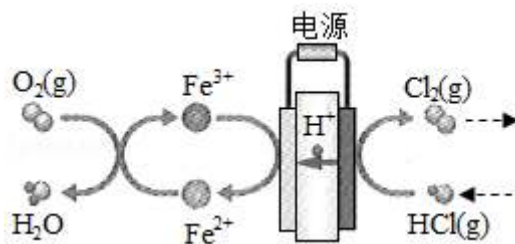
(2) Deacon 直接氧化法可按下列催化过程进行:



(3) 在一定温度的条件下, 进一步提高 HCl 的转化率的方法是。

(写出 2 种)

(4) 在传统的电解氯化氢回收氯气技术的基础上, 科学家最近采用碳基电极材料设计了一种新的工艺方案, 主要包括电化学过程和化学过程, 如图所示:



负极区发生的反应有 (写反应方程式)。电路中转移 1 mol 电子, 需消耗氧气_____L (标准状况)。

解析: 根据题干可知, 本题可能主要涉及将氯化氢转化为氯气的反应, 可能为氯化氢分解 (电解) 或置换反应。信息较少, 直接分析解决各小问。

(1) 反应 $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是一个置换反应, 反应前后气体分子数减少。

题目使用 $c(\text{HCl}):c(\text{O}_2)$ 分别等 1:1、4:1、7:1 三种投料比, HCl 的比例依次增大, 一般一种物质的投料比例越大, 其平衡转化率越小。因此应当按顺序依次对应从上到下的三条曲线。

此外, 三条曲线都随温度升高而降低, 说明这是一个放热反应。

从图中可读出, 三条曲线都是 300 °C 时比 400 °C 高, 即 HCl 的平衡转化率更大, 因此平衡常数为 $K(300\text{ °C})$ 大于 $K(400\text{ °C})$ 。

图中最上的曲线表示 $c(\text{HCl}):c(\text{O}_2)=1:1$ 时的平衡转化率, 从图中读出温度为 400 °C 时, HCl 的平衡转化率为 84%。根据各物质的系数比, 列出反应进行情况:

	4HCl	+	O ₂	=	2Cl ₂	+	2H ₂ O
初始浓度	c_0		c_0		0		0
变化浓度	$0.84c_0$		$0.79c_0$		$0.42c_0$		$0.42c_0$
平衡浓度	$0.16c_0$				$0.42c_0$		$0.42c_0$

$$\text{反应平衡常数为: } \frac{(0.42c_0)^2 \times (0.42c_0)^2}{(0.16c_0)^4 \times (0.79c_0)} = \frac{0.42^4}{0.16^4 \times 0.79c_0}$$

若进料浓度的 $c(\text{HCl}):c(\text{O}_2)$ 过低, 则剩余的 O_2 较多, 不易与 Cl_2 分离。若进料浓度的 $c(\text{HCl}):c(\text{O}_2)$ 过高, 则 HCl 的转化率会降低。

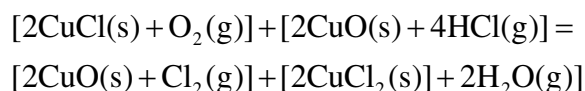
(2) 题目给出了三个热化学方程式, 要求第四个反应的能量变化, 一般通过将已知热化学方程式相加减, 得到未知的方程式, 再按照相同的方式对能量变化相加减即可。关键在于怎么让这三个方程式相加减。

一般先从只出现在一个方程式中的物质入手。将要求的反应中的各物质在三个已知反应中逐个对照比对可得:

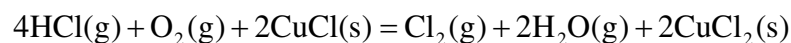
HCl 只出现在第三个反应中, O_2 只出现在第二个反应中, H_2O 也只出现在第三个反应中, 根据它们的系数可得:

$$\text{所求反应} = 2 \times \text{反应②} + 2 \times \text{反应③} + ? \times \text{反应①}$$

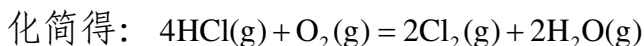
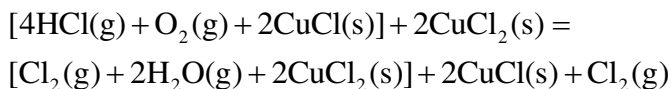
先按照上述方法将反应②与反应①相加:



合并同类项化简得:



与所求反应比较,等式左边比未知反应多了 2CuCl(s) ,等式右边比未知反应多了 $2\text{CuCl}_2\text{(s)}$ 且少了 $\text{Cl}_2\text{(g)}$ 。用该反应直接加上 $2\times$ 反应①恰好可得所求反应:



综上,所求反应= $2\times$ 反应①+ $2\times$ 反应②+ $2\times$ 反应③,可得:

$$\Delta H = 2\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + 2\Delta H_3 = 2\times 83 + 2\times(-20) + 2\times(-121) = -116 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})。$$

(3) 由于该反应为气体体积减小的反应,因此增大系统的压强可提高 HCl 的转化率。此外,及时分离出产物以减少逆反应的进行,也可增大 HCl 的转化率。

(4) 观察示意图,有外接电源,因此是电解池。电源没有标明正负极,只能自行分析。

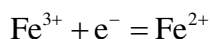
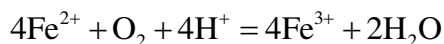
左边的电极上发生的反应为 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$,是还原反应,因此左边为阴极,与电源的负极相连,电源的负极输出电子,用于还原反应。

左边另一侧的反应为 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$,是 O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的反应。

右边的电极上发生的反应为 $\text{HCl(g)} \rightarrow \text{Cl}_2\text{(g)}$,是氧化反应,因此右边为阳极,与电源的正极相连, -1 价 Cl 失去的电子从正极流入电源。

此外,右边的阳极(正极)生成的 H^+ 移动到左边的阴极(负极),用于与 -2 价的 O 结合生成 H_2O

根据上述分析,负极区发生两个反应:



根据上述两个方程式,电路中每转移 1 mol 电子,就有 1 mol Fe 参与转化,对应消耗 $\frac{1}{4} \text{ mol O}_2$,标准状况下的体积为 $22.4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \times \frac{1}{4} \text{ mol} = \underline{5.6} \text{ L}。$

第十一章 物质的结构与性质

物质的结构与性质主要包括三方面知识：原子的结构与性质、分子的结构与性质、晶体的结构与性质。

原子的结构与性质的主要规律是电子排布规律，与元素周期律有密切联系。分子的结构与性质的主要规律是化学键的性质，与原子的性质也有一定关联。晶体的结构与性质的主要规律是晶体类型和晶胞，与化学键的规律有一定联系。

关于原子结构和分子结构的题目，需要较强的分析推理能力，常用解法从题目信息和所学知识出发，根据原子结构和分子结构的知识进行分析和推导，进行比对和计算，得到最终的结果。在推导过程中需要特别注意选择符合题目条件的规律。

关于晶体结构的题目，往往涉及到晶胞的示意图的分析和计算。主要规律是晶胞的顶点、棱、表面的原子由于被多个晶胞“共享”，而只有部分被计入一个晶胞，以及晶胞参数所反应的信息。有时需根据分子式推断各小球所代表的原子。

由于高中阶段只学习了几种重要的化学键的类型、分子空间结构的类型、晶体的类型，一些题目虽然出现的是没见过的分子，但都可以根据题目信息，按照已经学习了解过的模型进行分析处理。

1. (2018 天津) 下列有关物质性质的比较，结论正确的是 ()

- A. 溶解度: $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaHCO}_3$
- B. 热稳定性: $\text{HCl} < \text{PH}_3$
- C. 沸点: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- D. 碱性: $\text{LiOH} < \text{Be}(\text{OH})_2$

解析：本题需比较有关物质的性质，直接逐个分析判断各选项：
选项 A，侯氏制碱法的一项重要原理就是利用 NaHCO_3 的溶解度

比 Na_2CO_3 小，从而析出 NaHCO_3 晶体，因此 NaHCO_3 的溶解度更小。错误，排除。如果本选项难以确定，可以先放着，看其他选项。

选项 B， HCl 和 PH_3 都是共价化合物，热稳定性由共价键的强弱决定。 Cl 在 P 的右上方向， Cl 的半径更小，因此 $\text{H}-\text{Cl}$ 键的键长比 $\text{P}-\text{H}$ 键段，更加稳定，热稳定性更强。错误，排除。

选项 C， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 可形成分子间氢键，沸点显著高于不能形成氢键的类似的分子。正确，备选。

选项 D， Li 在 Be 的左边， Li 的金属性比 Be 强，形成的碱的碱性也更强。错误，排除。

本题选 C。

2. (2020 山东) 下列关于 C、Si 及其化合物结构与性质的论述错误的是 ()

A. 键能 $\text{C}-\text{C} > \text{Si}-\text{Si}$ 、 $\text{C}-\text{H} > \text{Si}-\text{H}$ ，因此 C_2H_6 稳定性大于 Si_2H_6

B. 立方型 SiC 是与金刚石成键、结构均相似的共价晶体，因此具有很高的硬度

C. SiH_4 中 Si 的化合价为 +4， CH_4 中 C 的化合价为 -4，因此 SiH_4 还原性小于 CH_4

D. Si 原子间难形成双键而 C 原子间可以，是因为 Si 的原子半径大于 C ，难形成 $\text{p}-\text{p} \pi$ 键

解析：本题是关于分子结构、晶体结构、化学键方面，直接逐个分析判断各选项。

选项 A， C_2H_6 和 Si_2H_6 都是分子晶体，化学键越强，则分子越稳定。根据键能 $\text{C}-\text{C} > \text{Si}-\text{Si}$ 和 $\text{C}-\text{H} > \text{Si}-\text{H}$ 可推出 C_2H_6 的稳定性大于 Si_2H_6 的结论。正确，排除。

选项 B，由于立方型 SiC 是与金刚石成键、结构均相似的共价晶体，可将其看作将金刚石中一半的 C 原子换为 Si 原子， $\text{C}-\text{Si}$ 键虽然不

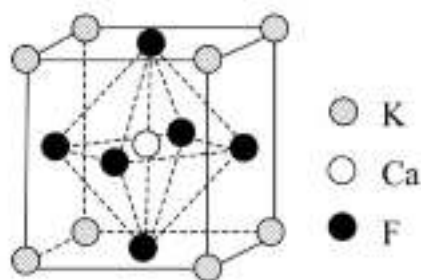
如C-C键稳定,但是也不会太弱,因此硬度很可能与金刚石相仿。正确,排除。

选项 C,虽然 SiH_4 中Si的化合价为+4,但其中H的化合价为-1,令其具有很强的还原性,比 CH_4 的还原性强得多。错误,备选。

选项 D,原子之间形成 π 键需要相应的轨道能够以“肩并肩”的形式重叠,原子半径越大,越难以形成 π 键。正确,排除。

本题选 C。

3. (2022 湖北)某立方卤化物可用于制作光电材料,其晶胞结构如图所示。下列说法错误的是 ()



- A. Ca^{2+} 的配位数为 6
- B. 与 F^- 距离最近的是 K^+
- C. 该物质的化学式为 KCaF_3
- D. 若 F^- 换为 Cl^- , 则晶胞棱长将改变

解析: 已知题目涉及的分子是“立方卤化物”,即晶体为立方体,分子是卤化物。题图是晶胞结构,观察题图:

晶胞是立方体,里面有黑、灰、白三种球,右边标准了灰球是K,白球是Ca,黑球是F。由于K和Ca都是金属,F的非金属性很强,因此应当分别以 K^+ 、 Ca^{2+} 、 F^- 的形式存在。

灰色的 K^+ 共8个,分布在每个顶点,每个晶胞含 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个。

白色的 Ca^{2+} 共1个,分布在中心,每个晶胞含1个。

黑色的 F^- 共 6 个，分布在每个面心，每个晶胞含 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个。

综上，每个晶胞的化学式为 KCaF_3 ，可以当作分子式。

根据上述信息，逐个分析判断各选项：

选项 A，晶体中，距离 Ca^{2+} 最近的 F^- ，是其上下前后左右的 6 个到其的距离相等的 F^- ，因此配位数是 6。正确，排除。

选项 B，根据晶胞结构，中心的 Ca^{2+} 与 F^- 的距离是棱长的 $\frac{1}{2}$ ，顶点的 K^+ 与 F^- 的距离是棱长的 $\frac{\sqrt{2}}{2}$ ，因此与 F^- 距离最近的是 Ca^{2+} 。错误，备选。

选项 C，该物质的化学式为 KCaF_3 。正确，排除。

选项 D， Cl^- 的半径比 F^- 大，若 F^- 换为 Cl^- ，则分子的体积将变大，晶胞的棱长将变大。正确，排除。

本题选 B。

4. (2022 山东) AlN 、 GaN 属于第三代半导体材料，二者成键结构与金刚石相似，晶体中只存在一种 N-Al 键、 N-Ga 键，下列说法错误的是 ()

- A. GaN 的熔点高于 AlN
- B. 晶体中所有化学键均为极性键
- C. 晶体中所有原子均采取 sp^3 杂化
- D. 晶体中所有原子的配位数均相同

解析：已知 AlN 、 GaN 属于第三代半导体材料，常见的半导体是 Si ，因此 AlN 和 GaN 可能有与 Si 类似的结构，但是 Al 和 Ga 是金属， N 的非金属性也比较强，因此 N-Al 键、 N-Ga 键应当是离子键。

又已知二者成键结构与金刚石相似，因此还是先按照原子晶体的规律进行分析，把 AlN 、 GaN 当作原子晶体， N-Al 键、 N-Ga 键也按照极性很大的共价键对待。

Al 和 Ga 都是第三主族的元素，Ga 在 Al 下方，金属性比 Al 强，半径比 Al 大。

逐个分析判断各选项：

选项 A，由于 Ga 在 Al 下方，半径比 Al 大，因此 N-Ga 键比 N-Al 键的键长要长，共价键更加不稳定，更容易断裂。原子晶体熔化需要断裂共价键，GaN 的共价键更容易断裂，因此熔点更低。错误，备选。

需注意，由于已知二者成键结构与金刚石相似，因此需按照共价键进行分析，而不能按照离子键分析。不能按照离子键的规律，因为 Ga 在 Al 下方，Ga 的金属性比 Al 强， Ga^{3+} 比 Al^{3+} 更稳定，而认为 GaN 更稳定因此熔点更高。

选项 B，Al 和 Ga 是金属元素，N 是非金属元素，N-Al 键、N-Ga 键都是极性键。原子晶体中几乎不可能稳定存在同一个金属原子之间形成的共价键（Al-Al 键或 Ga-Ga 键）。

根据分子式 AlN 和 GaN，以及 Al 和 Ga 最外层有 3 个电子，N 最外层有 3 个电子和 1 对孤对电子，恰好每个 Al 或 Ga 与 3 个 N 成键，每个 N 与 3 个 Al 或 Ga 成键，因此也不存在 N-N 键。正确，排除。

由于结构与金刚石相似，因此不存在 π 键，即没有

选项 C，金刚石晶体中所有 C 原子均采取 sp^3 杂化，则这两种原子晶体中所有原子应当也均采取 sp^3 杂化。除形成 3 个共价键外，Al 和 Ga 原子有空轨道，N 原子有孤对电子。正确，排除。

选项 D，根据分子式 AlN 和 GaN，以及 Al、Ga 和 N 都能形成 3 个共价键，因此所有原子的配位数均相同，都是 3。正确，排除。

本题选 A。

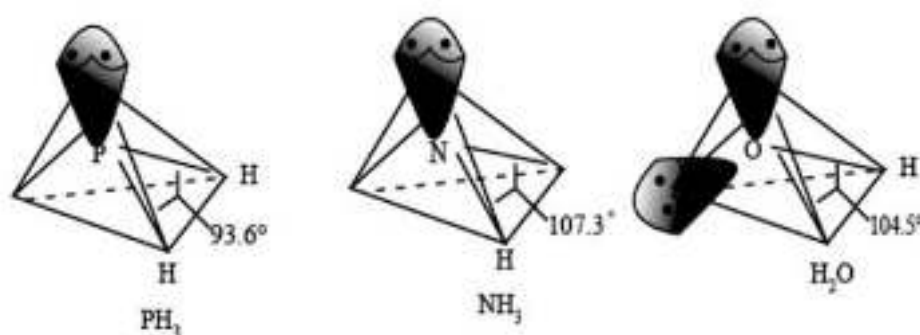
5. (2021 全国乙) 过渡金属元素铬 (Cr) 是不锈钢的重要成分，在工农业生产和国防建设中有着广泛应用，回答下列问题：

(1) 对于基态 Cr 原子，下列叙述正确的是_____ (填标号)。

- A. 轨道处于半充满时体系总能量低, 核外电子排布应为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$
 B. $4s$ 电子能量较高, 总是在比 $3s$ 电子离核更远的地方运动
 C. 电负性比钾高, 原子对键合电子的吸引力比钾大

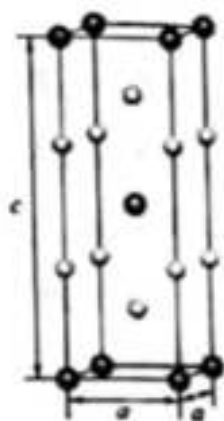
(2) 三价铬离子能形成多种配位化合物。 $\text{Cr}[(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 中提供电子对形成配位键的原子是_____, 中心离子的配位数为_____。

(3) $\text{Cr}[(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 中配体分子 NH_3 、 H_2O 以及分子 PH_3 的空间结构和相应的键角如下图所示。



PH_3 中 P 的杂化类型是_____, NH_3 的沸点比 PH_3 的_____, 原因是_____, H_2O 的键角小于 NH_3 的, 分析原因_____。

(4) 在金属材料中添加 AlCr_2 颗粒, 可以增强材料的耐腐蚀性、硬度和机械性能。 AlCr_2 具有体心四方结构, 如图所示。处于顶角位置的是原子。设 Cr 和 Al 原子半径分别为 r_{Cr} 和 r_{Al} , 则金属原子空间占有率为_____ % (列出计算表达式)。



解析：题干信息较少，只知道题目主要关于Cr元素。直接分析解决各小问。

(1) 选项 A，需要对元素周期表的短周期元素比较熟悉，Cr在Mn之前（钪钛钒铬锰铁钴镍铜锌），是20号钙元素后的第4个，原子序数为24，在3d轨道填充4个电子。由于轨道半满时能量最低，因此价电子构型为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ ，3d和4s都半满。正确，备选。

选项 B，电子轨道是电子的运动范围，能级越高，出现在离核远的位置的概率越大，但并不是总是离核更远，也有极小的可能离核很近。错误，排除。

选项 C，Cr在K的同周期的右侧，因此电负性比K高，对键合电子（即形成化学键的电子）的吸引力比K大。正确，备选。

本题选 AC。

(2) 提供电子对形成配位键的原子需要有孤对电子，且一般电负性较大。 $\text{Cr}[(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 的配体是 NH_3 、 H_2O 、Cl，各配体中有孤对电子的原子是N、O、Cl。

配体共有3个 NH_3 、2个 H_2O 、1个Cl，共6个，且每个配体只提供一对孤对电子，因此配位数是6。

(3) 第一个图是 PH_3 的空间结构，是三角锥形，上方是一对孤对电子，下方是3个氢原子，共4个轨道，P是 sp^3 杂化。

NH_3 和 PH_3 都是分子晶体、共价化合物。由于 NH_3 可形成分子间氢键而 PH_3 不能，因此 NH_3 的沸点比 PH_3 的高。原因已述。

H_2O 的键角小于 NH_3 的，是由于孤对电子间的斥力大于共价键之间的斥力， H_2O 有2对孤对电子，将共价键之间的角度压得更小。

(4) 题目给出了 AlCr_2 中两种原子的个数比。数一下晶体中两种小球的个数。黑色小球分布在各顶点和中心，顶点处相当于 $\frac{1}{8}$ 个，中

心相当于 1 个, 共 $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$ 个。

白色小球分布在 4 条棱上和内部, 每条棱上的相当于 $\frac{1}{4}$ 个, 有 8 个在棱上, 内部一上一下共 2 个, 共 $\frac{1}{4} \times 8 + 2 = 4$ 个。

黑:白=2:4, 分子式中 $\text{Al}:\text{Cr}=1:2$ 因此顶点处的黑球是 Al 原子。

金属原子空间占有率为原子的总体积占晶体体积的比值。由于题目没给单位, 就不需要专门换算单位。

晶体的体积是长方体的体积, 为 a^2c 。

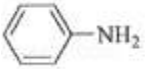
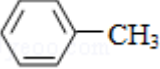
根据上一空的分析, 每个晶体中有 2 个 Al 原子和 4 个 Cr 原子。根据球的体积公式, Al 原子的体积为 $\frac{4}{3}\pi r_{\text{Al}}^3$, Cr 原子的体积为 $\frac{4}{3}\pi r_{\text{Cr}}^3$, 因此原子的总体积为 $2 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Al}}^3 + 4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Cr}}^3 = \frac{8}{3}\pi(r_{\text{Al}}^3 + 2r_{\text{Cr}}^3)$ 。

金属原子空间占有率为 $\frac{8}{3}\pi(r_{\text{Al}}^3 + 2r_{\text{Cr}}^3) \div a^2c = \frac{8\pi(r_{\text{Al}}^3 + 2r_{\text{Cr}}^3)}{3a^2c}$ 。由于第二空后面给了 %, 因此填的数字需要乘以 100, 应为 $\frac{800\pi(r_{\text{Al}}^3 + 2r_{\text{Cr}}^3)}{3a^2c}$ 。

6. (2019 全国 III) 磷酸亚铁锂 (LiFePO_4) 可用作锂离子电池正极材料, 具有热稳定性好、循环性能优良、安全性高等特点, 文献报道可采用 FeCl_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 LiCl 和苯胺等作为原料制备。回答下列问题:

(1) 在周期表中, 与 Li 的化学性质最相似的邻族元素是____, 该元素基态原子核外 M 层电子的自旋状态____ (填“相同”或“相反”)。

(2) FeCl_3 中的化学键具有明显的共价性, 蒸汽状态下以双聚分子存在的 FeCl_3 的结构式为____, 其中 Fe 的配位数为____。

(3) 苯胺()的晶体类型是____。苯胺与甲苯()的相对分子质量相近, 但苯胺的熔点 (-5.9°C)、沸点 (184.4°C) 分别高于甲苯的熔点 (-95.0°C)、沸点 (110.6°C), 原因是_____。

(4) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中, 电负性最高的元素是____; P 的____杂化轨道与 O 的 2p 轨道形成____键。

(5) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 LiFePO_4 属于简单磷酸盐, 而直链的多磷酸盐则是一种复杂磷酸盐, 如: 焦磷酸钠、三磷酸钠等。焦磷酸根离子、三磷酸根离子如图所示:

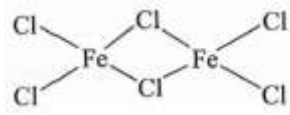


这类磷酸根离子的化学式可用通式表示为____ (用 n 代表 P 原子数)。

解析: 根据名称中“亚铁”可知, LiFePO_4 中的 Fe 为 +2 价, 该物质的用途为锂离子电池正极材料, 性质有: 热稳定性好、循环性能优良、安全性高, 可用 FeCl_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 LiCl 、苯胺 ($\text{Ph}-\text{NH}_2$) 等制备。现在逐个分析解决各小问。

(1) 根据对角线规则, 与 Li 的化学性质最相似的邻族元素是它右下方的 Mg。M 层就是第 3 层, Mg 的第三层只有 2 个电子, 都在 3s 轨道中, 自旋状态相反。

(2) 已知 FeCl_3 的化学键有明显共价性, 要按照共价化合物进行分析。又已知蒸汽状态下为双聚分子, 可能为一个 FeCl_3 的 Cl 的孤对电子给另一个 FeCl_3 的 Fe 形成配位键。由于空间位置关系, 只能各有一个 Cl 与对方形成配位键, 否则 Cl 原子会挤在一起, 结构简式为:



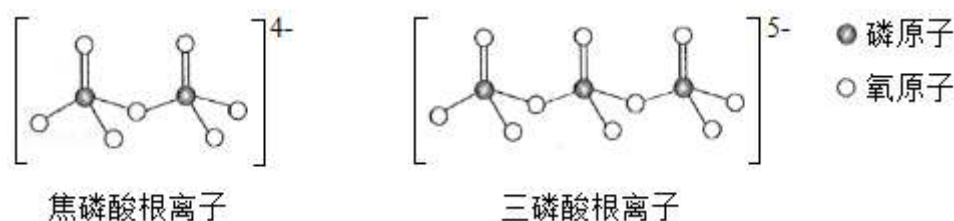
每个 Fe^{3+} 与自己分子的 3 个 Cl^- 和来自另一个 FeCl_3 的 1 个 Cl^- 形成化学键, 配位数为4。

(3) 有机化合物如果不能形成离子的话, 一般都是分子晶体。

苯胺的熔沸点远高于甲苯，且二者是结构相似的分子晶体，主要原因是可形成分子间氢键。苯胺的氨基 $-\text{NH}_2$ 与羟基较类似，N有较强的吸电子能力，使得H原子的电子密度很低，且N有孤对电子，故可形成分子间氢键。

(4) 主族元素中，越在元素周期表右上方，电负性越高。根据 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中各元素在周期表中的位置，电负性最高的元素是O。P以 PO_4^{3-} 的形式存在，根据价层电子对互斥模型可求得，P没有孤对电子，又与4个O原子成键，因此P原子采取 sp^3 杂化，与O形成 σ 键。高中阶段所学习的成键数量最多只有4个，这种情况下只学习了 sp^3 杂化。

(5) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 LiFePO_4 属于简单磷酸盐，而直链的多磷酸盐则是一种复杂磷酸盐，如：焦磷酸钠、三磷酸钠等。焦磷酸根离子、三磷酸根离子如图所示：



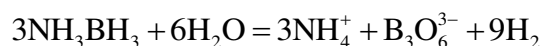
这类磷酸根离子的化学式可用通式表示为_____ (用n代表P原子数)。

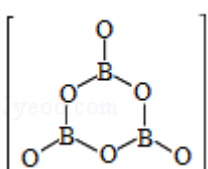
观察焦磷酸根离子、三磷酸根离子的结构简式，焦磷酸根离子相当于在磷酸根离子的基础上加上了1个 PO_3 ，同时多了1个负电荷。三磷酸根离子相当于在焦磷酸根离子的基础上又加上了1个 PO_3 ，同时又多了1个负电荷。因此多磷酸根离子的原子数可表示为 $\text{PO}_4 + n(\text{PO}_3)$ ，且负电荷数为 $-3-n$ ，即： $\text{P}_{1+n}\text{O}_{4+3n}^{-3-n}$ (n为0或正整数)。由于题目明确用n代表P原子数，因此n不能为0，将 $1+n$ 替换为n，表示为 $\text{P}_n\text{O}_{1+3n}^{-2-n}$ 。

7. (2020 全国III) 氨硼烷 (NH_3BH_3) 含氢量高、热稳定性好，是一种具有潜力的固体储氢材料。回答下列问题：

(1) H、B、N 中, 原子半径最大的是____。根据对角线规则, B 的一些化学性质与元素____的相似。

(2) NH_3BH_3 分子中, N-B 化学键称为____键, 其电子对由____提供。氨硼烷在催化剂作用下水解释放氢气:

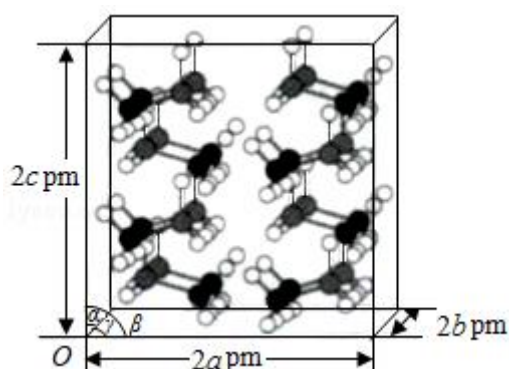


$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ 的结构为  , 在该反应中, B 原子的杂化轨道

类型由____变为____。

(3) NH_3BH_3 分子中, 与 N 原子相连的 H 呈正电性 ($\text{H}^{\delta+}$), 与 B 原子相连的 H 呈负电性 ($\text{H}^{\delta-}$), 电负性大小顺序是____。与 NH_3BH_3 原子总数相等的等电子体是____(写分子式), 其熔点比 NH_3BH_3 ____(填“高”或“低”), 原因是在 NH_3BH_3 子之间, 存在____作用, 也称“双氢键”。

(4) 研究发现, 氨硼烷在低温高压条件下为正交晶系结构, 晶胞参数分别为 $a \text{ pm}$ 、 $b \text{ pm}$ 、 $c \text{ pm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。氨硼烷的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构如图所示。氨硼烷晶体的密度 $\rho = \text{____} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (列出计算式, 设 N_A 为阿伏加德罗常数的值)。



解析: 主题干信息较少, 介绍了一种叫氨硼烷的材料, 分子式为 NH_3BH_3 , 并说明其含氢量高、热稳定性好, 是一种具有潜力的固体储氢材料。

NH_3BH_3 的分子式可以分为两部分: NH_3 和 BH_3 。 NH_3 的 N 有孤对

电子，B 只有 3 个价电子，形成 BH_3 后，B 还有一个空轨道。因此很可能 N 的孤对电子与 B 的空轨道成键，即配位键。

现在逐个分析解决各小问。

(1) 根据原子结构的规律，H 在第一周期，B 和 N 在第二周期，因此 B 和 N 的半径大于 H。由于 B 在 N 的左边，B 的半径大于 N，因此原子半径最大的是 B。

根据对角线规则，元素周期表中，与 B 处于对角线位置关系的元素为 Si，B 的一些化学性质与元素 Si 的相似。

(2) 根据前面的分析，N 的孤对电子与 B 的空轨道成键，叫做配位键。电子对 N 由提供。

NH_3BH_3 分子中，B 形成四个化学键，应当为 sp^3 杂化。

根据题目给出的示意图， $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ 离子中，每个 B 都形成 3 个价键，且 3 个 B 与 3 个 O 形成的六元环，每个 O 都有孤对电子，有可能形成共轭大 π 键，形成类似苯环的结构，环中的 B 和 O 都是 sp^2 杂化。

因此 B 原子的杂化轨道类型由 sp^3 变为 sp^2 。

(3) 电负性的含义为表示原子吸引电子的能力，吸引电子的能力越强，电负性越大；吸引电子的能力越弱，电负性越小。

由于与 N 原子相连的 H 呈正电性 ($\text{H}^{\delta+}$)，说明 N 吸引电子的能力强于 H，H 由于失去电子而显正电，N 的电负性大于 H。

同理，与 B 原子相连的 H 呈负电性 ($\text{H}^{\delta-}$)，说明 B 吸引电子的能力弱于 H，H 由于得到电子而显负电，B 的电负性小于 H。

综上，电负性大小顺序为 $\text{N} > \text{H} > \text{B}$ 。

根据等电子体的定义，一般 H 原子不作替换，由于 N 的价电子数比 C 多一个，B 的价电子数比 C 少一个，因此可将等数量的 N 和 B 都替换为 C，即为： CH_3CH_3 。

CH_3CH_3 和 NH_3BH_3 都是分子晶体，分子的极性越强，分子的熔点

越高。若能形成氢键，则熔点会非常高。

CH_3CH_3 的对称性很强， NH_3BH_3 的对称性较弱，且 N 与 B 的电负性相差较大。因此 CH_3CH_3 的熔点比 NH_3BH_3 低。结合题目已经说明了 NH_3BH_3 分子之间存在“双氢键”，导致熔点更加升高。综上， CH_3CH_3 的熔点比 NH_3BH_3 低。

根据题目中的描述的 $\text{H}^{\delta+}$ 与 $\text{H}^{\delta-}$ 的特征，以及“双氢键”的名称，应为 $\text{H}^{\delta+}$ 与 $\text{H}^{\delta-}$ 之间的静电引力。

(4) 晶体的密度等于质量除以体积。

需注意，题图为氨硼烷的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞，而不是单个晶胞，图中共有个 $2 \times 2 \times 2 = 8$ 个晶胞。

观察氨硼烷的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞，每个 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞内有 16 个 NH_3BH_3 分子，每个 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞的质量为：
$$\frac{(14+6+11) \times 16}{N_A} = \frac{31 \times 16}{N_A} (\text{g})。$$

$2 \times 2 \times 2$ 超晶胞参数分别为 $a \text{ pm}$ 、 $b \text{ pm}$ 、 $c \text{ pm}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，可知超晶胞为长方体，每个 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞的体积为 $2a \times 2b \times 2c = 8abc (\text{pm}^3)$ 。根据题目换算单位 $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m} = 10^{-10} \text{ cm}$ ，即： $8abc \text{ pm}^3 = 8abc \times 10^{-30} \text{ cm}^3$ 。

上述计算中，质量和体积都是 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞的，因此不需要专门换算成晶胞。

综上，氨硼烷晶体的密度为
$$\frac{31 \times 16}{N_A} \div 8abc \times 10^{-30} = \frac{62 \times 10^{30}}{abc N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

本题出现的“超晶胞”是一个较陌生的概念， $p \times q \times r$ 超晶胞表示将晶胞的各维度分别扩大到原来的 p 、 q 、 r 倍，相当于沿各方向相应地多取几个（或部分）晶胞。

对于没有学习过的全新概念，通常题目会给出背景信息。如果没有，只能尽量与已知信息中的内容对进行猜测。此类无任何介绍的“无中生有”的全新概念的情况通常不会有实际影响。

对于本题，物体的密度总是等于质量除以体积，因此不管是晶胞

还是超晶胞，计算的原理没有任何区别。

8. (2020 全国I) Goodenough 等人因在锂离子电池及钴酸锂、磷酸铁锂等正极材料研究方面的卓越贡献而获得 2019 年诺贝尔化学奖。回答下列问题：

(1) 基态 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 离子中未成对的电子数之比为_____。

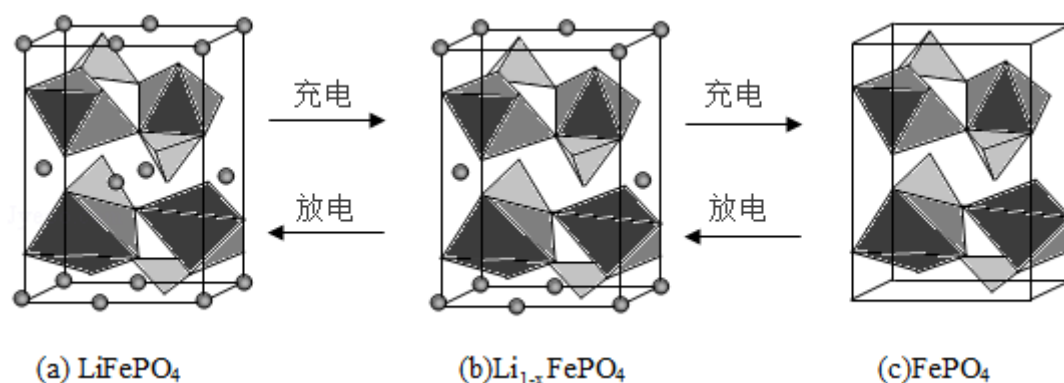
(2) Li 及其周期表中相邻元素的第一电离能 (I_1) 如表所示。

$I_1(\text{Li}) > I_1(\text{Na})$ ，原因是_____。 $I_1(\text{Be}) > I_1(\text{B}) > I_1(\text{Li})$ ，原因是_____。

$I_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
Li 520	Be 900	B 801
Na 496	Mg 738	Al 578

(3) 磷酸根离子的空间构型为_____，其中 P 的价层电子对数为_____、杂化轨道类型为_____。

(4) LiFePO_4 的晶胞结构示意图如 (a) 所示。其中 O 围绕 Fe 和 P 分别形成正八面体和正四面体，它们通过共顶点、共棱形成空间链结构。每个晶胞中含有 LiFePO_4 的单元数有_____个。



电池充电时， LiFePO_4 脱出部分 Li^+ ，形成 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ，结构示意图如 (b) 所示，则 $x = \underline{\hspace{1cm}}$ ， $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

解析：题干中没什么有效的信息，直接分析解答各小题。

(1) Fe 是第 26 号元素，根据构造原理，其电子排布为 $[\text{Ne}]3\text{d}^6 4\text{s}^2$ 。

Fe^{2+} 的电子构型为 $[\text{Ne}]3d^6$, $3d$ 能级有 5 个轨道, Fe^{2+} 有 4 个电子未配对。

Fe^{3+} 的电子构型为 $[\text{Ne}]3d^5$, 有 5 个电子未配对。未成对电子数之比为 $\frac{4}{5}$ 。

(2) 对于同一主族, 电子的最高能级数越大, 距离原子核越远, 受到原子核的静电引力越小, 越容易电离。

对于同一周期, 原子核的正电荷越多、电子被受到的静电引力越大, 越难电离。

若电离后形成全满、半满、全空的稳定结构, 则有利于电离。若电离会破坏全满、半满、全空的稳定结构, 则不利于电离。

$I_1(\text{Li}) > I_1(\text{Na})$ 可用第一条规律解释: Li 和 Na 为同一主族的元素, 由于 Na 的半径大于 Li, 价电子受到原子核的引力更小, 更容易电离。

$I_1(\text{Be}) > I_1(\text{B}) > I_1(\text{Li})$ 可用第二、三条规律解释: Li、Be、B 为同一周期元素。其中, Be 的电子构型为 $1s^2 2s^2$, 为全满的稳定结构, 因此较难电离。B 的质子数比 Li 多, 价电子受到的引力更大, 更难电离。

(3) 磷酸根的分子式为 PO_4^{3-} , P 有 5 个电子, 1 对孤对电子与 3 个单电子, 其中 3 个单电子分别与 3 个 O 形成 P-O 单键, 1 对孤对电子与 1 个 O 形成 P=O 双键, 3 个负电荷可看作形成 P-O 单键的 3 个 O 各带 1 个负电荷, 以形成八电子的稳定结构。

根据价电子对互斥理论 (VSEPR), P 与 4 个 O 成键, 且 P 的电子都用于形成共价键, 没有孤对电子, 因此 PO_4^{3-} 应为 正四面体结构, 轨道杂化类型为 sp^3 杂化。

P 的孤对电子数也可通过下面的公式求得:

(中心原子的价电子数 + 离子的负电荷数 - 与中心原子结合的原子数 × 结合原子最多能结合的电子数) / 2

中心原子 P 的价电子数为 5, 离子的负电荷数为 3, 与 P 结合的氧原子数为 4, 每个氧原子最多能结合的电子数为 2。代入各数值:

$$(5 + 3 - 4 \times 2) / 2 = 0$$

(4) 比较三幅图可以发现, 小圆球的数量发生变化。下面对应的分子式中, Li 的系数发生变化, 由此可知小圆球代表 Li。

最左边的图表示的是 LiFePO_4 的晶胞, 按照立方体的顶点的原子被 8 个晶体共用, 棱上的原子被 4 个晶体共用, 面上的原子被 2 个晶体共用的原理计算 Li 的个数:

顶点共有 8 个 Li, 折算下来相当于 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个。

棱上共有 4 个 Li, 折算下来相当于 $4 \times \frac{1}{4} = 1$ 个。

面上共有 4 个 Li, 折算下来相当于 $4 \times \frac{1}{2} = 2$ 个。

综上, 一个晶胞中共有 $1+1+2=4$ 个 Li。

根据分子式 LiFePO_4 , 一个晶胞中含有 LiFePO_4 的单元数有 4 个。

接下来计算中间表示 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 的晶胞中小圆球的个数:

顶点共有 8 个 Li, 折算下来相当于 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个。

棱上共有 3 个 Li, 折算下来相当于 $3 \times \frac{1}{4} = \frac{3}{4}$ 个。

面上共有 3 个 Li, 折算下来相当于 $3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ 个。

因此一个晶胞中共有 $1 + \frac{3}{4} + \frac{3}{2} = \frac{13}{4}$ 个 Li。

又由于一个晶胞中有 4 个 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, 因此平摊到每个 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 的 Li 的个数为 $\frac{13}{4} \div 4 = \frac{13}{16}$ 。

因此 $x = 1 - \frac{13}{16} = \frac{3}{16}$ 。

设 $n(\text{Fe}^{2+}) = p$, 则 $n(\text{Fe}^{3+}) = 1 - p$

由分子整体显电中性可得: $1 \times \frac{13}{16} + 2p + 3(1 - p) + 5 \times 1 = 4 \times 2$

解得: $p = \frac{13}{16}$, $1 - p = \frac{3}{16}$

因此 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})=13:3$ 。

9. (2019 全国II) 近年来我国科学家发现了一系列意义重大的铁系超导材料, 其中一类为 Fe-Sm-As-F-O 组成的化合物。回答下列问题:

(1) 元素 As 与 N 同族。预测 As 的氢化物分子的立体结构为_____, 其沸点比 NH_3 的_____(填“高”或“低”), 其判断理由是_____。

(2) Fe 成为阳离子时首先失去_____轨道电子, Sm 的价层电子排布式 $4f^6 6s^2$, Sm^{3+} 价层电子排布式为_____。

(3) 比较离子半径: F^- _____ O^{2-} (填“大于”“等于”或“小于”)。

(4) 一种四方结构的超导化合物的晶胞如图 1 所示。晶胞中 Sm 和 As 原子的投影位置如图 2 所示。

图中 F^- 和 O^{2-} 共同占据晶胞的上下底面位置, 若两者的比例依次用 x 和 $1-x$ 代表, 则该化合物的化学式表示为_____; 通过测定密度 ρ 和晶胞参数, 可以计算该物质的 x 值, 完成它们关系表达式: $\rho = \text{___} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置, 称作原子分数坐标, 例如图 1 中原子 1 的坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 则原子 2 和 3 的坐标分别为_____、_____。

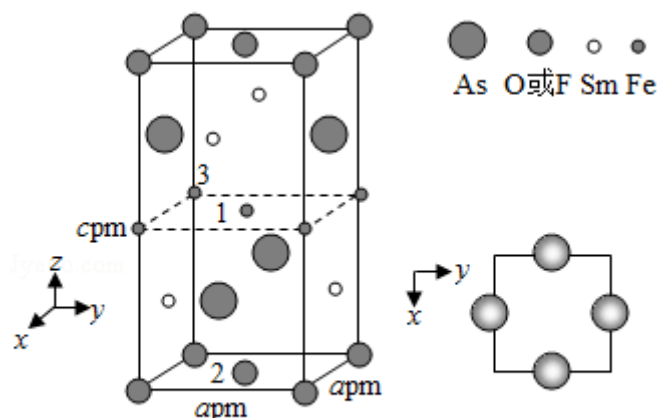


图1

图2

解析: 题干的有效信息较少, 已知 Fe-Sm-As-F-O 是一种超导材料, 具有一定的导电性。直接分析解决各小问。

(1) As 与 N 同族, As 的氢化物分子的立体结构应当与 N 的相同或相似, N 的氢化物为 NH_3 , N 有一对孤对电子, 是三角锥形, 因此 As 的应当也为三角锥形。

NH_3 能形成氢键因此沸点非常高, As 的电负性比 N 小很多, 因此 AsH_3 难以形成氢键, 沸点应当比 NH_3 低。理由就是 NH_3 可形成分子间氢键而 AsH_3 不能。

(2) Fe 的电子构型为 $[\text{Ar}]3\text{d}^6 4\text{s}^2$, 优先失去最外层的 4s 轨道电子。

题目给出了 Sm 的价层电子排布式 $4\text{f}^6 6\text{s}^2$, 失去 3 个电子变成 Sm^{3+} , 按照从外到离的顺序失去 2 个 6s 轨道与 1 个 4f 轨道的电子, 价电子构型为 4f^5 。

(3) F^- 与 O^{2-} 的电子构型相同, 半径大小取决于原子核对电子的吸引力大小。由于 F 的原子核中的正电荷比 O 多, 因此对外层电子的引力更强, 导致半径更小, 即: F^- 小于 O^{2-} 。

(4) 观察图 1, 图示标注了各圆球表示的原子。

最大的圆表示 As, 晶胞中共有 4 个, 都在面上, 每个晶胞含 $4 \times \frac{1}{2} = 2$ 个。

第二大的圆表示 O 或 F, 8 个顶点各有 1 个, 上面和下面的中心各有 1 个, 每个晶胞含 $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$ 个。

空心小球表示 Sm, 共有 4 个, 都在面上, 每个晶胞含 $4 \times \frac{1}{2} = 2$ 个。

实心小球表示 Fe 原子, 中心有 1 个, 垂直的 4 条棱上各 1 个, 每个晶胞含 $1 + 4 \times \frac{1}{4} = 2$ 个。

综上, 晶胞中 Fe、Sm、As、F 和 O 的个数比为 2:2:2:2。由于题目要求 F 和 O 的比例依次用 x 和 $1-x$ 表示, 和为 $x+1-x=1$, 系数都是 1, 因此化学式为 $\text{FeSmF}_x\text{O}_{1-x}\text{As}$ 。

密度可用一个晶胞的质量除以一个晶胞的体积求得。上面已经求得一个晶胞中各原子的数量为 $\text{Fe}_2\text{Sm}_2\text{F}_{2x}\text{O}_{2-2x}\text{As}_2$ ，晶胞的摩尔质量为 $56 \times 2 + 150 \times 2 + 19 \times 2x + 16 \times (2 - 2x) + 75 \times 2 = 594 - 6x \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$ ，一个晶胞的实际质量为 $\frac{594 - 6x}{N_A} \text{ (g)}$ 。

根据晶胞参数可求得一个晶胞的体积为 $a^2c \times 10^{-30} \text{ cm}^3$ 。

因此该物质的密度为 $\frac{594 - 6x}{N_A} \div (a^2c \times 10^{-30}) = \frac{594 - 6x}{a^2cN_A} \times 10^{30} \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 。

以晶胞参数为单位长度建立的坐标系可以表示晶胞中各原子的位置，称作原子分数坐标，例如图 1 中原子 1 的坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ，则原子 2 和 3 的坐标分别为、。

读图可知，原子 1 在晶体的正中心，其坐标 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ，是从某个顶点沿着 3 条棱方向，移动相应棱长的比例 $(\frac{1}{2})$ ，最终到达该点。

原子 2 在底面的中心，需要从最近的顶点向右移动 $\frac{1}{2}$ 棱长，再向内移动 $\frac{1}{2}$ 棱长，向上移动 0 棱长，因此坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

原子 3 在一条棱的中心，只需要从最近的一个顶点沿数值的棱移动 $\frac{1}{2}$ 棱长，不需要向左右、前后移动，因此坐标为 $(0, 0, \frac{1}{2})$ 。

第十二章 有机化学基础

有机化学是比较新鲜陌生的知识块面，但是高中有机化学的难度并不高，只要迈入门槛就很容易掌握。

关于有机化学的小题大都直接考察有机化学的基础知识，包括有机分子的结构（简）式的书写、基本的化学键、碳原子的杂化方式、基本有机物的物理化学性质、空间结构、化学反应等。只需要将题目中的信息与课程知识进行比对，选用对应的知识进行分析即可。

有机分子的种类很多，结构可以非常复杂，但是再复杂的结构也都是由最基本的碳氢氧等原子、单键双键三键等化学键、基本的官能团构成。在面对没见过的有机分子时，通常从官能团入手，通过官能团来分析分子的性质。对于有多个官能团的分子，可以分别单独考虑每个官能团，有需要时再将各官能团的性质联系起来。

如果遇到完全陌生的有机分子或有机反应，可以按照“拼插小球”的模型进行简洁且有效地理解和分析，特别是要弄清楚反应前后发生变化的原子参与成键的具体变化情况，同时尽量向已经学习过的知识进行类比靠拢。

1. (2021 全国甲) 下列叙述正确的是 ()

- A. 甲醇既可发生取代反应也可发生加成反应
- B. 用饱和碳酸钠溶液可以鉴别乙酸和乙醇
- C. 烷烃的沸点高低仅取决于碳原子数的多少
- D. 戊二烯与环戊烷互为同分异构体

解析：本题需判断各叙述的正误，直接分析判断各选项：

选项 A，甲醇 CH_3OH 的官能团是羟基，可发生取代反应，不能发生加成反应。错误，排除。

选项 B，乙酸与碳酸钠反应可以生成二氧化碳气体，乙醇与碳酸钠反应不能产生二氧化碳气体，因此可以进行鉴别。正确，备选。

选项 C，烷烃的沸点高低不仅取决于碳原子数的多少，还取决于支链的数目。错误，排除。

选项 D，戊二烯有 5 个碳原子和 2 个双键，不饱和度为 2，可求得分子式为 C_5H_8 。环戊烷也有 5 个碳原子，不饱和度为 1，可求得分子式为 C_5H_{10} 。二者的分子式不同，不是同分异构体。错误，排除。

本题选 B。

2. (2019 全国 III) 下列化合物的分子中，所有原子可能共平面的是 ()

A. 甲苯

B. 乙烷

C. 丙炔

D. 1,3-丁二烯

解析：本题需判断化合物中的所有原子是否可能共平面。需注意，是“可能”，不是“一定”。只要存在可能就行。

与 sp^3 杂化的碳原子相连的 4 个原子为四面体形结构，不可能共平面。与 sp^2 杂化的碳原子相连的 3 个原子及碳原子一定共平面。与 sp 杂化的碳原子相连的 2 个原子及碳原子一定共平面。

逐个分析判断各选项：

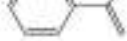
选项 A，甲苯的甲基的碳原子是 sp^3 杂化，与之相连的 3 个氢原子和苯环上的一个碳原子不能共平面。排除。

选项 B，乙烷的两个碳原子的都是 sp^3 杂化，不能所有原子共平面。排除。

选项 C，丙炔有一个甲基，不能所有原子共平面。排除。

选项 D，1,3-丁二烯的 4 个碳原子都是 sp^2 杂化，且可以形成共轭 π 键，所有原子可以共平面。备选。

本题选 D。

3. (2019 全国 I) 关于化合物 2-苯基丙烯 (), 下列说法

正确的是 ()

- A. 不能使稀高锰酸钾溶液褪色
- B. 可以发生加成聚合反应
- C. 分子中所有原子共平面
- D. 易溶于水及甲苯

解析: 题目给出了 2-苯基丙烯的结构简式, 是苯环上的碳原子与丙烯中间 sp^2 杂化的碳原子之间相连得到的分子。逐个分析判断各选项:

选项 A, 非苯环的 $C=C$ 键可以被高锰酸钾溶液氧化, 从而使其褪色。错误, 排除。

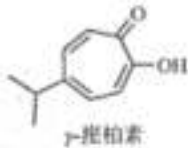
选项 B, 分子中有非苯环的 $C=C$ 键, 可以发生加成聚合反应。正确, 备选。

选项 C, 分子中甲基的碳原子是 sp^3 杂化, 呈四面体形的立体结构, 与之成键的 4 各原子不共平面。错误, 排除。

选项 D, 该分子没有极性取代基, 都是非极性取代基, 因此易溶于甲苯, 难溶于水。错误, 排除。

本题选 B。

4. (2022 山东) γ -崖柏素具天然活性, 有酚的通性, 结构如图。关于 γ -崖柏素的说法错误的是 ()



- A. 可与溴水发生取代反应
- B. 可与 $NaHCO_3$ 溶液反应
- C. 分子中的碳原子不可能全部共平面
- D. 与足量 H_2 加成后, 产物分子中含手性碳原子

解析: 已知 γ -崖柏素具天然活性, 有酚的通性, 因此很可能具有

芳香性，具有芳香体系。观察其结构简式：

中间是一个七元环，其中有3个C=C键，右上的碳原子形成C=O键，因此这6个碳原子都是 sp^2 杂化。右上的C=O键的氧原子的一个电子参与形成大 π 键。右边还有一个羟基，它与 sp^2 杂化的碳原子相连，因此这个氧原子也是 sp^2 杂化，一对孤对电子参与大 π 键。综上，该分子的环状共轭体系中，共有 $7+1+2=10$ 个 π 电子。分子左下方还有一个异丙基 $(CH_3)_2CH-$ 。

逐个分析判断各选项：

选项 A，苯酚可与溴水发生取代反应，该分子有酚的通性，因此也可以与溴水发生取代反应。正确，排除。

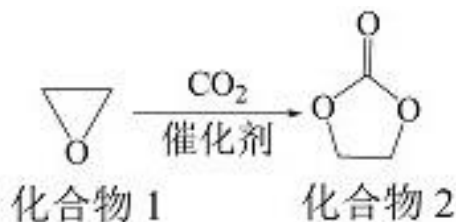
选项 B，苯酚的酸性不足以与 $NaHCO_3$ 溶液反应，该分子的酸性也不足以。错误，备选。

选项 C，左下角的异丙基的上，直接与环相连的碳原子是 sp^3 杂化，异丙基上的两个甲基的碳原子都不与环共平面。正确，排除。

选项 D，与足量 H_2 加成后，该分子中的C=C键都加成为C-C键，C=O键变为C-O键。加成后，右上两个与羟基相连的C原子都是手性碳原子，它们都分别与-H、-OH、两个不同的C原子（一侧到异丙基有3个C原子，另一侧到异丙基有4个C原子）相连。正确，排除。

本题选 B。

5. (2022 全国乙) 一种实现二氧化碳固定及再利用的反应如下：



下列叙述正确的是 ()

A. 化合物 1 的分子中的所有原子共平面

- B. 化合物 1 与乙醇互为同系物
- C. 化合物 2 分子中含有羟基和酯基
- D. 化合物 2 可以发生开环聚合反应

解析：已知题图是一种实现二氧化碳固定及再利用的反应。二氧化碳固定通常是指将二氧化碳中的碳原子转化为有机物中的碳原子。观察反应：

反应物是一个三元环，有两个碳原子和一个氧原子，容易推出分子式为 C_2H_4O 。由于过小的环张力很大，环很不稳定，因此这个环很容易被打开。通常 $C-C$ 键较难发生反应， $C-O$ 键更容易断裂。

反应条件是 CO_2 和催化剂。由于该反应是“二氧化碳固定”，因此 CO_2 应当也是反应物。

产物是一个五元环，环的下面是两个碳原子，环的中间是两个环的上端也是一个碳原子，还形成一个 $C=O$ 键，可以推出其分子式为 $C_3H_4O_3$ ，恰好等于一个 C_2H_4O 与一个 CO_2 相加得到。

逐个分析判断各选项：


选项 A，化合物 1 的分子中的两个碳原子都是 sp^3 杂化，与同一个碳原子相连的一个碳原子、一个氧原子、两个氢原子不共平面。错误，排除。

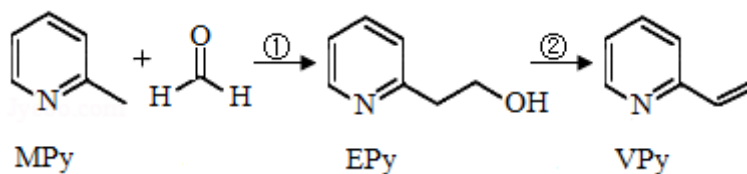
选项 B，化合物 1 没有羟基，与乙醇不是同系物，它可以看作是一种醚，更具体的归类是环醚。错误，排除。

选项 C，化合物 2 分子中没有羟基 $-OH$ ，上方的结构 $-O-CO-O-$ 的一部分 $-CO-O-$ 可以看作是酯基。错误，排除。

选项 D，化合物 2 上方的结构中的 $-CO-O-$ 部分如果被水解，可以得到一个羧基和一个羟基，然后多个分子的羟基与羧基之间可以依次发生酯化反应，脱去水分子，生成聚合物。水分子先作为反应物、后作为产物，总量没有变化，相当于催化剂。正确，备选。

本题选 D。

6. (2020 全国 II) 吡啶 () 是类似于苯的芳香化合物。2-乙烯基吡啶 (VPy) 是合成治疗矽肺病药物的原料, 可由如下路线合成。下列叙述正确的是 ()



- A. MPy 只有两种芳香同分异构体
- B. EPy 中所有原子共平面
- C. VPy 是乙烯的同系物
- D. 反应②的反应类型是消去反应

解析: 本题涉及到两个反应, 且每一步的反应物与产物的结构都非常明确, 是分析判断的主要依据。逐个分析判断各选项:

选项 A, MPy 除了题目已经给出的 N 的右侧邻位 C 原子的甲基取代物外, 还可以有 N 的间位和对位两种甲基取代物。此外, 将吡啶环上的 N 与甲基上的 C 替换, 可得到苯胺, 也有芳香性, 因此共有三种芳香同分异构体。错误, 排除。

选项 B, EPy 的直链上有两个亚甲基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 这两个 C 原子都是四面体构型, 不可能所有原子共面。错误, 排除。

选项 C. 同系物指官能团相同, 且分子结构相差若干个 CH_2 的有机物。VPy 比乙烯多了吡啶环这个官能团, 因此不是同系物。错误, 排除。

选项 D, 对比反应②的反应物与产物的结构式, 从反应物变为产物发生的是醇脱水生成烯烃的反应, 是消去反应。正确, 备选。

本题选 D。

7. (2019 全国 II) 分子式为 C_4H_8BrCl 的有机物共有 (不含立体异构) ()

- A. 8 种 B. 10 种 C. 12 种 D. 14 种

解析: 本题要求数出分子 C_4H_8BrCl 的同分异构体的数量。一般数同分异构体的数量时, 先写出所有的碳链异构, 再逐个分析每种碳链的具体异构体的数量。

Br 和 Cl 等只形成一个共价键的原子视同为 H, 该分子的不饱和度为 $(4 \times 2 + 2 - 10) \div 2 = 0$, 没有不饱和键或环, 只需要考虑链状卤代烃。

碳原子数为 4 的碳链只有 2 种: 直链的正丁烷和有一条支链的异丁烷, 再将 Br 和 Cl 放入分子中。

对于正丁烷 $CH_3CH_2CH_2CH_3$, 有如下几种情况:

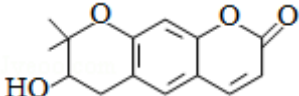
- (1) Br 和 Cl 在末端的同一个 C 上: $CH_3CH_2CH_2CHBrCl$
- (2) Br 和 Cl 在中间的同一个 C 上: $CH_3CHBrClCH_2CH_3$
- (3) Br 和 Cl 分别在 2 个末端的 C 上: $CH_2BrCH_2CH_2CH_2Cl$
- (4) Br 和 Cl 分别在中间的 2 个 C 上: $CH_3CHBrCHClCH_3$
- (5) Cl 在末端的 C 上, Br 在与之相连的 C 上: $CH_3CH_2CHBrCH_2Cl$
- (6) Br 在末端的 C 上, Cl 在与之相连的 C 上: $CH_3CH_2CHClCH_2Br$
- (7) Cl 在末端的 C 上, Br 在与之间隔的 C 上: $CH_3CHBrCH_2CH_2Cl$
- (8) Br 在末端的 C 上, Cl 在与之间隔的 C 上: $CH_3CHClCH_2CH_2Br$

对于异丁烷 $(CH_3)_3CH$, 有如下几种情况:

- (1) Br 和 Cl 在同一个甲基上: $(CH_3)_2CHCHBrCl$
- (2) Br 和 Cl 在两个不同的甲基上: $CH_2BrCH(CH_3)CH_2Cl$
- (3) Br 在叔碳上, Cl 在甲基上: $(CH_3)_2CBrCH_2Cl$
- (4) Cl 在叔碳上, Br 在甲基上: $(CH_3)_2CClCH_2Br$

总共 $8 + 4 = 12$ 种。

本题选 C。

8. (2020 全国 I) 紫花前胡醇 () 可从中药材

当归和白芷中提取得到, 能提高人体免疫力。有关该化合物, 下列叙述错误的是 ()

- A. 分子式为 $C_{14}H_{14}O_4$
- B. 不能使酸性重铬酸钾溶液变色
- C. 能够发生水解反应
- D. 能够发生消去反应生成双键

解析: 已知紫花前胡醇的结构简式, 且具有提高人体免疫力的作用。逐个分析判断各选项:

选项 A, 根据紫花前胡醇的结构式, 从中数出或算出 C、H、O 原子的个数。其中, O 原子专门写出, 共 4 个。每个节点和末端是一个 C 原子, 共 14 个。再用 H 原子补齐, 以确保每个 C 原子都形成四个价键, 共 14 个。其分子式为 $C_{14}H_{14}O_4$ 。

可以用不饱和度进行验证: 根据分子式 $C_{14}H_{14}O_4$, 可求得不饱和度为: $\Omega = \frac{2 \times 14 + 2 - 14}{2} = 8$ 。结构式中有 3 个环, 4 个 C=C 键, 1 个 C=O 键, 不饱和度为 $3 + 4 + 1 = 8$ 。正确, 排除。

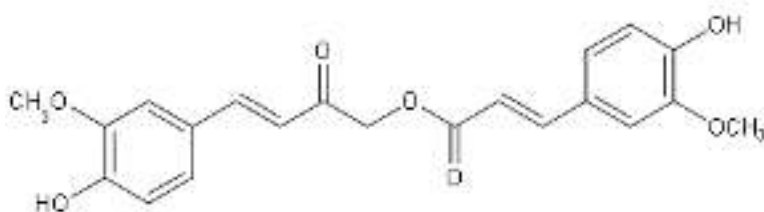
选项 B, 酸性重铬酸钾是较强的氧化剂, 可将非芳香环的 C=C 键、羟基、醛基氧化。紫花前胡醇的结构式中。有非芳香环的 C=C 键, 也有连在次甲基上的羟基, 都可被酸性重铬酸钾氧化, 因此该分子能使酸性重铬酸钾溶液变色。错误, 备选。

选项 C, 分子右上角是酯基, 可水解生成酚和羧酸。正确, 排除。

选项 D, 分子左下角有醇羟基, 且与其相连的 C 原子上有 H, 因此可发生消去反应生成双键, 且生成的双键在六元环内, 也较为稳定。正确, 排除。

本题选 B。

9. (2020 山东) 从中草药中提取的 calebin A(结构简式如下)可用于治疗阿尔茨海默症。下列关于 calebin A 的说法错误的是 ()



- A. 可与 FeCl_3 溶液发生显色反应
- B. 其酸性水解的产物均可与 Na_2CO_3 溶液反应
- C. 苯环上氢原子发生氯代时, 一氯代物有 6 种
- D. 1 mol 该分子最多与 8 mol H_2 发生加成反应

解析: 题目给出了有机物的结构简式, 看起来比较复杂。分子的左端和右端分别有一个苯环, 且苯环上各有一个甲氧基和羟基。两个苯环都与 $\text{C}=\text{C}$ 键相连, $\text{C}=\text{C}$ 键又都与 $\text{C}=\text{O}$ 相连, 两个 $\text{C}=\text{O}$ 分别与 CH_2 和 O 相连, 不具有对称性。

逐个分析判断各选项:

选项 A, 该分子含有酚羟基, 可与 FeCl_3 发生显色反应。正确, 排除。

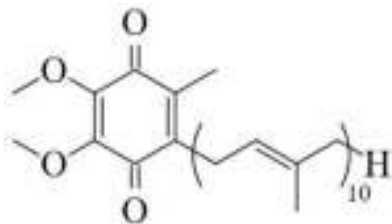
选项 B, 该物质中间含有酯基, 在酸性条件下水解后生成醇与羧酸。羧基和酚羟基都能与 Na_2CO_3 反应。正确, 排除。

选项 C, 该分子不具有对称性, 两个苯环不等价, 且每个苯环上三个未被取代的位置也不等价, 两个苯环上各有 3 个不同的 H 可被取代, 形成 6 种不同的一氯代物。正确, 排除。

选项 D, 该分子有 2 个苯环, 每个苯环可与 3 mol H_2 加成; 有 2 个非芳香的 $\text{C}=\text{C}$ 键, 每个 $\text{C}=\text{C}$ 键可与 1 mol H_2 加成; 有 2 个羰基, 每个羰基可与 1 mol H_2 加成。综上, 该分子最多与 $2 \times 3 + 2 + 2 = 10$ mol H_2 发生加成反应。错误, 备选。

本题选 D。

10. (2022 全国甲) 辅酶 Q_{10} 具有预防动脉硬化的功效, 其结构简式如下。下列有关辅酶 Q_{10} 的说法正确的是 ()



- A. 分子式为 $C_{60}H_{90}O_4$
- B. 分子中含有 14 个甲基
- C. 分子中的四个氧原子不在同一平面
- D. 可发生加成反应, 不能发生取代反应

解析: 已知辅酶 Q_{10} 具有预防动脉硬化的功效, 该信息对本题没什么用。题图给出了其结构简式, 观察分析结构简式:

中间是一个六元环, 环上方和下方的碳原子分别形成 $C=O$ 键, 是 sp^2 杂化。环左边的两个碳原子之间形成 $C=C$ 键, 且分别与一个甲氧基 CH_3-O- 相连。环右边的两个碳原子之间 $C=C$ 键, 右上的碳原子与甲基相连, 右下的碳原子与括号里的重复单元相连。

综上, 六元环上的碳原子都采取 sp^2 杂化, 因此该六元环是平面形, 且上下参与形成 $C=O$ 键的氧原子也与之共平面, 左边两个甲氧基上的氧原子以及碳原子也与之共平面, 右上的甲基的碳原子也与之共平面, 右下直接与环相连的碳原子也与之共平面。

接下看括号里的重复单元, 括号里有五个碳原子, 把原子都写出来是 $-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-$ 。其中有一个末端甲基, 另外四个碳原子依次为 sp^3 、 sp^2 、 sp^2 、 sp^3 。由于最右边的碳原子与下一个重复单元的开头都是 sp^3 杂化, 因此不具有单键双键交替的共轭结构。最后是一个氢原子 $-CH_2-H$, 其实就是甲基 $-CH_3$ 。

逐个分析判断各选项:

选项 A, 先数最少的氧原子, 可以看出是有 4 个。

再数第二少（第二多）的碳原子：

- （1）最左边两个甲氧基，共2个。
- （2）中间的六元环，共6个。
- （3）右上的甲基，共1个。
- （4）右下的10个重复单元 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ，共 $10 \times 5 = 50$ 个。

综上，共 $2+6+1+50=59$ 个碳原子。错误，排除。

选项 B，数一下甲基的数量：

- （1）左边的两个甲氧基，共2个。
- （2）右上的一个甲基，共1个。
- （3）右下的10个重复单元 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ，共10个。
- （4）最后的重复单元的末端 $-\text{CH}_2-\text{H}$ 也是甲基，共1个。

综上，共 $2+1+10+1=14$ 个甲基。正确，备选。

选项 C，六元环上的6个碳原子都参与形成双键，因此都是 sp^2 杂化，该六元环是平面结构，具有大 π 键，与成环的碳原子直接相连的原子必然都与该平面在同一平面上，因此分子中的四个氧原子在同一平面。错误，排除。

选项 D，分子中有 $\text{C}=\text{C}$ 键和 $\text{C}=\text{O}$ 键，可以发生加成反应。分子中有甲基，可以发生自由基取代反应。错误，排除。

本题选 B。

第十三章 有机化学综合

有机化学综合题目通常以有机合成的形式出现。虽然个别题目可以脱离合成路线单独分析，但是绝大多数题目都需要对整个合成路线有比较全面和细致的了解，因此需要先仔细分析合成路线，再进行答题，在分析过程中有时就已经完成了部分题目的解答。

题目给出的有机合成路线中，已经学习过的反应类型通常只占一半左右，还有一半是没有见过的新反应。有时新反应会由已知信息的形式提供，有时不会提供。其实题目是否提供新反应的已知信息没有太大区别，都需要自己分析理解，只是出现的位置不同。

分析没学习过的新反应时，使用的原理和思路仍是学习有机化学时的“拼插积木”原理：通过比较反应物和产物之间的结构，找出不变的部分和变化的部分，识别出断裂的化学键、新生成的化学键、脱离的原子、新加入的原子，就可以算是认识理解了该反应。

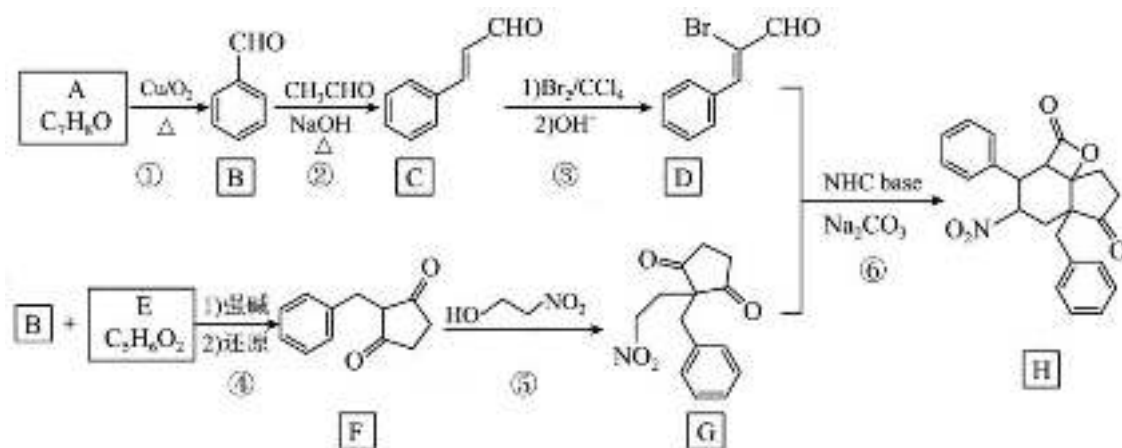
有机化学综合的题目综合性非常强，通常会全面考察有机物结构的推断、对称性、手性等，反应的类型等多个方面。

在推导未知物质的结构时，分子式、不饱和度、生成它的反应物、由它生成的产物等信息，都是非常重要的信息。

在按要求给出符合条件的结构时，可以先根据不饱和度和氧、氮等杂原子，把分子拆分成（也可以看作是把原子组合成）若干个取代基，再对取代基进行组装。有时同一批原子和不饱和度可以有多种取代基组合，此时需要分情况讨论。

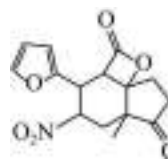
有机化学综合题目只是综合性很强，个别小问的复杂程度比较大，题目整体的难度并不大。通过充分的练习，熟练掌握有机化学的分析和推断方法后，会发现其实有机化学综合题目的难度算是比较低的。

1. (2022 全国甲) 用 N-杂环卡其碱 (NHC base) 作为催化剂, 可合成多环化合物。下面是一种多环化合物 H 的合成路线 (无需考虑部分中间体的立体化学)。



回答下列问题:

- (1) A 的化学名称为_____。
- (2) 反应②涉及两步反应, 已知第一步反应类型为加成反应, 第二步的反应类型为_____。
- (3) 写出 C 与 Br_2/CCl_4 反应产物的结构简式_____。
- (4) E 的结构简式为_____。
- (5) H 中含氧官能团的名称是_____。
- (6) 化合物 X 是 C 的同分异构体, 可发生银镜反应, 与酸性高锰酸钾反应后可以得到对苯二甲酸, 写出 X 的结构简式。



- (7) 如果要合成 H 的类似物 H' (), 参照上述合成路线, 写出相应的 D' 和 G' 的结构简式____、____。H' 分子中有__个手性碳 (碳原子上连有 4 个不同的原子或基团时, 该碳称为手性碳)。

解析: 先分析合成路线, 合成路线有 2 个开端。

上方: 起始原料 A 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, 结构暂时未知, 不饱和度为 $\frac{7 \times 2 + 2 - 8}{2} = 4$, 可能含有苯环。

反应①的条件为 Cu/O_2 ，是氧化条件，产物 B 是苯甲醛，由苯甲醇氧化得来，A 可能是苯甲醇，分子式也相符。

反应②的条件是 CH_3CHO 和 NaOH/Δ ，产物 C 是 $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ ，比较反应物 B 和 CH_3CHO 与产物 C 的结构，C 末端的 $-\text{CHO}$ 可能来自 CH_3CHO ，苯甲醛的醛基的 C 与 CH_3CHO 的 CH_3- 之间生成 $\text{C}=\text{C}$ 键。

反应③的条件是先 Br_2/CCl_4 ，后 OH^- ，比较 C 和 D 的结构，可以发现是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 上的 H 被 Br 取代。第一步是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 与 Br_2 加成，生成 $-\text{CHBr}-\text{CHBr}-$ ，第二步是发生消去反应，脱去 1 分子 HBr 后生成 $-\text{CH}=\text{CBr}-$ 。

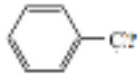
下方：起始原料 B 的信息未知。E 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ ，不饱和度为 $\frac{5 \times 2 + 2 - 6}{2} = 3$ 。

反应④：E 与 E 在 1) 强碱 2) 还原的条件下生成 F。

F 的结构中，右下角的五元环上有 2 个 O 原子，这一部分可能是 E。1 个五元环和 2 个 $\text{C}=\text{O}$ 键恰好是 3 个不饱和度，因此 E 可能是

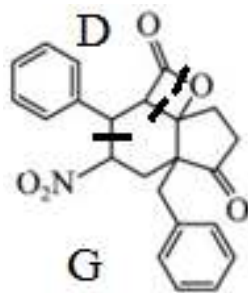


，分子式也相符。

B 的结构就是剩下的部分，除了末端的 C 原子的情况暂时无法确定外，苯环基本不会变，大致结构为 。

反应⑤：F 与 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ 反应，生成结构复杂的 G。比较 F 和 G 的结构，在五元环尖端的 C 原子上连上了 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ ，该部分应当来自 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ 。

合并后：反应⑥是 D 与 G 在 N-杂环卡其碱的催化下反应生成 H。H 的结构很复杂，可以通过与 D 和 G 的结构进行比对，找出没有变化的部分和新生成的化学键：



如上图所示，H 的上半部分来自 D，下半部分来自 G，二者之间生成了 3 个新的化学键。

D 的 $-\text{CH}=\text{CBr}-$ 中靠近苯环的 C 原子与 G 的与 $-\text{NO}_2$ 相连的 C 原子之间生成 C-C 键。

D 的 $-\text{CH}=\text{CBr}-$ 中连有 Br 的 C 原子与 G 的五元环上的一个 $\text{C}=\text{O}$ C 原子之间生成 C-C 键。

D 末端 $-\text{CHO}$ 的 C 原子与 G 的 $\text{C}=\text{O}$ 的 O 原子之间生成 C-O 键。

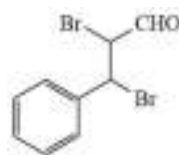
另外，D 末端 $-\text{CHO}$ 的 H 可能转移到旁边连有 Br 的 C 原子上，把 Br 替换掉了。

根据上述信息，逐个分析解答各小问：

(1) 根据前面的分析，A 的化学名称是苯甲醇。

(2) 反应②前后， $-\text{CHO}$ 和 $-\text{CH}_3$ 之间生成了 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 。已知第一步是加成反应，生成的可能是 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ ，由此生成 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，应当是消去 H_2O 生成双键的消去反应。

(3) C 的 $\text{CH}=\text{CH}$ 键与 Br_2 发生加成反应，产物的结构简式为：

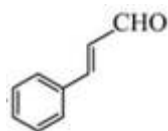


(4) 根据 E 的分子式和 F 的结构，可推知 E 的结构简式为：



(5) H 有 3 个含氧官能团，名称分别是硝基、酯基、羰基。

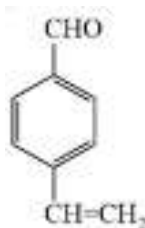
(6) 化合物 X 是其同分异构体，C 的结构简式为：



X 可发生银镜反应，需含有羰基。

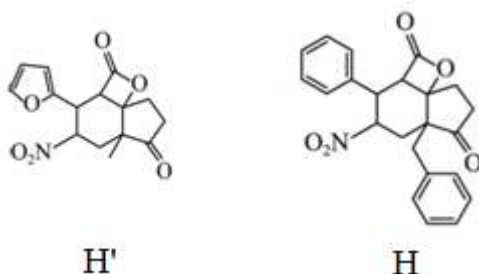
X 与酸性高锰酸钾反应后可以得到对苯二甲酸，因此 X 是对位的二取代苯，且两个对位的取代基都可以被氧化。

现在已经确定 X 有 1 个苯环、1 个 $-\text{CHO}$ ，与 C 的结构简式相比较，还剩 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 没有安排，刚好作为对位的取代基，X 的结构简式为：



如果令 1 个取代基是 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ ，那么剩下的 C 没法“消化”剩下的 1 个不饱和度，因此 X 只有上面这种情况。

(7) 比较 H' 与 H 的结构：

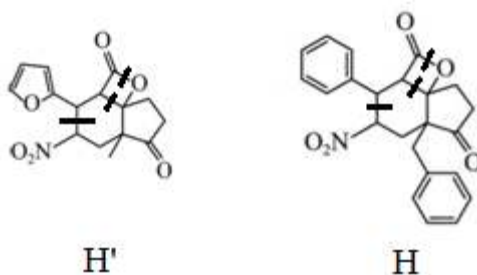


二者相同的部分有：右上角含酯基的四元环、中间的六元环、右边的含羰基的五元环、六元环左下的硝基。

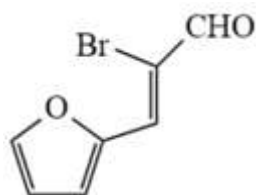
二者略微不同的部分有：1) 五元环和六元环都延伸出来，H 延伸出来的是苯甲基，H' 延伸出来的是甲基。

2) 六元环的左上角，H 是苯基，H' 是含氧和两个不饱和键的五元环（呋喃）。

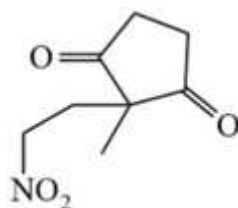
按照前面把 H 拆分成 D 和 G 的方式，把 H' 也拆分成两部分：



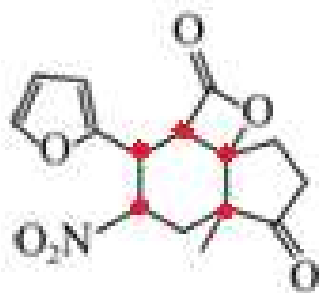
把 D 的苯环换成含氧和两个不饱和键的五元环(呋喃), 且 CH 与氧旁边的碳相连, 就是 D' 的结构简式:



把 G 的苯甲基换成甲基, 就是 G' 的结构简式:

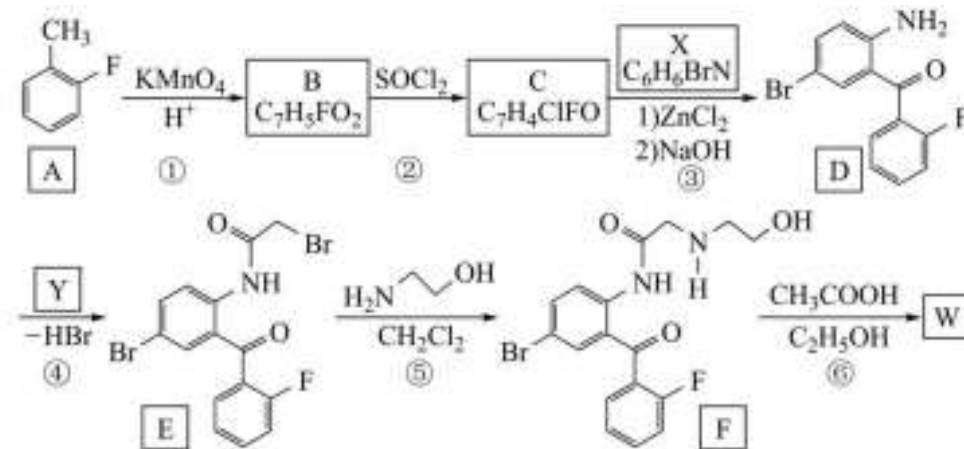


碳原子上连有 4 个不同的原子或基团时, 该碳称为手性碳, 仔细挨个分析 H' 上所有饱和的碳原子, 以下碳原子是手性碳,

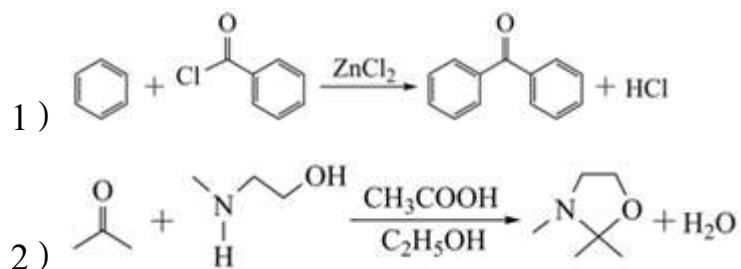


共 5 个。

2. (2021 全国乙) 卤沙唑仑 W 是一种抗失眠药物, 在医药工业中的一种合成方法如下:



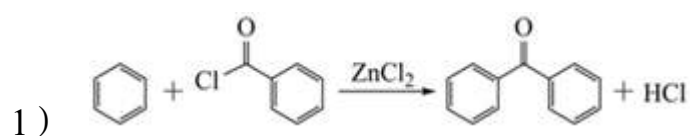
已知:



回答下列问题:

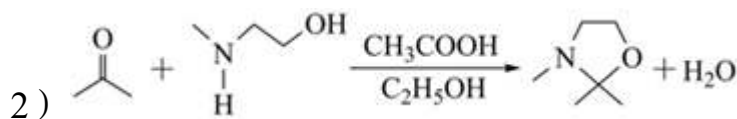
- (1) A 的化学名称是_____。
- (2) 写出反应③的化学方程式_____。
- (3) D 具有的官能团名称是_____。(不考虑苯环)
- (4) 反应④中, Y 的结构简式为_____。
- (5) 反应⑤的反应类型是_____。
- (6) C 的同分异构体中, 含有苯环并能发生银镜反应的化合物共有_____种。
- (7) 写出 W 的结构简式_____。

解析: 先学习新的已知反应:



反应物为苯环和 $\text{Ph}-\text{COCl}$, 在 ZnCl_2 的作用下, 生成二苯酮和 HCl 。

ZnCl_2 可作为识别该反应的特征。



反应物为丙酮和既有 N、又有 -OH 的分子，反应条件是 CH_3COOH 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，产物是环状分子和 H_2O 。

比较反应物和产物的结构简式：含 N 的反应物中，N 分别与 -H、- CH_3 、- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 相连。含 N 的产物中，N 分别与 - CH_3 、- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdots$ 、- $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots$ 相连。可以发现，应该是 -H 变成了 - $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots$ 这里的 O 是反应物原本就有的，多出的 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 很可能来自丙酮。可能是丙酮中间的 C 原子分别与 N 和羟基 O 成键，形成环；N 上的 H、羟基上的 H、丙酮的 O 形成 H_2O 。

也可能是丙酮的 O 留在有机产物中，含 N 有机物的 O 进入 H_2O 中，不需要辨别，只要知道该反应的关键是丙酮的羰基 C 原子把 N 和 O 连起来形成环就行。

现在分析合成路线：

起始反应物 A 是邻氟甲苯或 2-氟甲苯。

第 1 步：A（邻氟甲苯）与酸性高锰酸钾反应，是学过的反应，苯环上的烷基被氧化为苯甲酸，因此 B 是邻氟苯甲酸，其分子式就是题目给出的 $\text{C}_7\text{H}_5\text{FO}_2$ 。

第 2 步：B（邻氟苯甲酸）与 SOCl_2 反应得到 C（ $\text{C}_7\text{H}_4\text{ClFO}$ ）。没学过该反应。比较 B 与 C 的分子式， $\text{C}_7\text{H}_5\text{FO}_2$ 变成了 $\text{C}_7\text{H}_4\text{ClFO}$ ，B 少了 1 个 H 和 1 个 O，多了 1 个 Cl，可能是羧基的 -OH 被换成 Cl，生成已知反应 1) 中的反应物。

第 3 步：C（ $\text{C}_7\text{H}_4\text{ClFO}$ ）与 X（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{BrN}$ ）反应生成 D。D 的结构简式已知，含有羰基相连的两个苯环，且反应条件 1) 是 ZnCl_2 ，因此该反应的类型为已知反应 1)。根据 D 上方的苯环，可以推断得到 X

的结构简式, X 为对氨基溴苯。这一步反应的反应物 C 应当是邻氟苯酰氯, 印证了上一步反应就是把 $-\text{COOH}$ 变成了 $-\text{COCl}$ 。反应条件 2) 是 NaOH , 可能是用于中和生成的 HCl 。

第 4 步: D 与 Y 脱去一分子 HBr 后得到 E。比较 D 与 E 的结构简式, D 的 $-\text{NH}_2$ 上的一个 H 变成 $-\text{COCH}_2\text{Br}$ 。脱去的 HBr 中, H 来自 D 的 $-\text{NH}_2$, 那么 Br 应当来自 Y, 很可能与引入的 $-\text{COCH}_2\text{Br}$ 相连, 因此 Y 的结构简式很可能为 BrCOCH_2Br 。

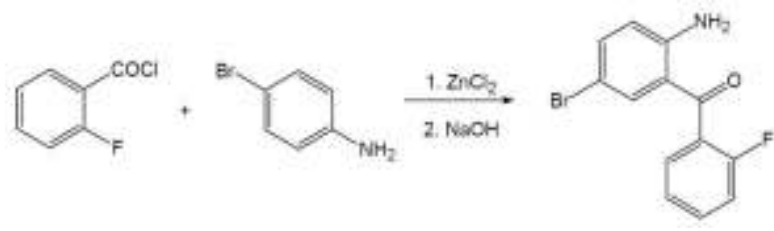
第 5 步: E 与 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 反应生成 F。比较 E 与 F 的结构简式, E 上方末端的 Br 变成 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。反应物条件是 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_2Cl_2 , 根据 E 与 F 的结构差异, 可知 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 可能是反应物, CH_2Cl_2 可能是溶剂或催化剂。

第 6 步: 由 F 生成 W。反应条件与已知反应 2) 相同, 且 F 内既有酮羰基, 又有 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 很可能发生分子内的反应, 生成一个五元环。

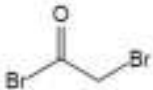
合成路线分析完毕, 现在逐个分析解决各小问。

(1) 根据命名规则, A 的化学名称是邻氟甲苯或2-氟甲苯。

(2) 根据前面的分析, 反应物是 C (邻氟苯酰氯) 和 X (对氨基溴苯), 反应方程式为:



(3) D 具有很多官能团, 除苯环外, 还有羰基、氨基、氟原子、溴原子。

(4) 按照前面的分析, Y 的结构简式为 。

(5) 反应⑤相当于 E 上方末端的 $-\text{Br}$ 变为 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 是一个

基团被另一个基团所取代的取代反应。

(6) C 的分子式是 C_7H_4ClFO ，不饱和度为 $\frac{2 \times 7 + 2 - 6}{2} = 5$ ，由于碳原子数较少，必须有1个苯环，题目也要求含有苯环。

还剩1个不饱和度，题目要求能发生银镜反应，需要有醛基 $-CHO$ 。至此，碳原子和氢原子都已经被用完，还剩1个氟原子和1个氯原子。

综上，该分子为醛基、氟原子、氯原子三取代的苯环。下面分类列举不同的同分异构体：

1) 若3个取代基都相邻，共3种异构体，分别为醛基在中间、氟原子在中间、氯原子在中间。

2) 若3个取代基都相互间隔，共1种异构体。顺时针和逆时针是同一种，从纸面反方向看分子就行。

3) 若两个取代基相连，与另一个相间隔，则有：

3-1) 氟和氯相连，醛基与氟间隔一个碳；

3-2) 氟和氯相连，醛基与氯间隔一个碳；

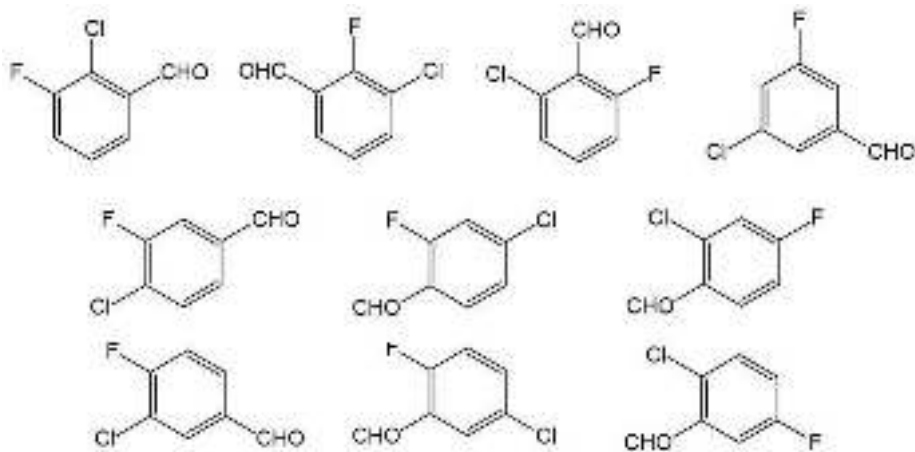
3-3) 氟和醛基相连，氯与氟间隔一个碳；

3-4) 氟和醛基相连，氯与醛基间隔一个碳；

3-5) 氯和醛基相连，氟与氯间隔一个碳；

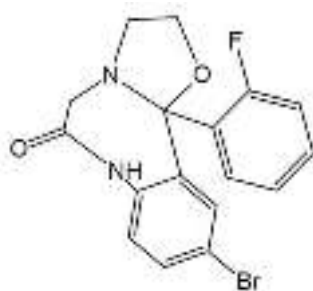
3-6) 氯和醛基相连，氟与醛基间隔一个碳；

综上，共 $3+1+6=10$ 种同分异构体。如下所示：



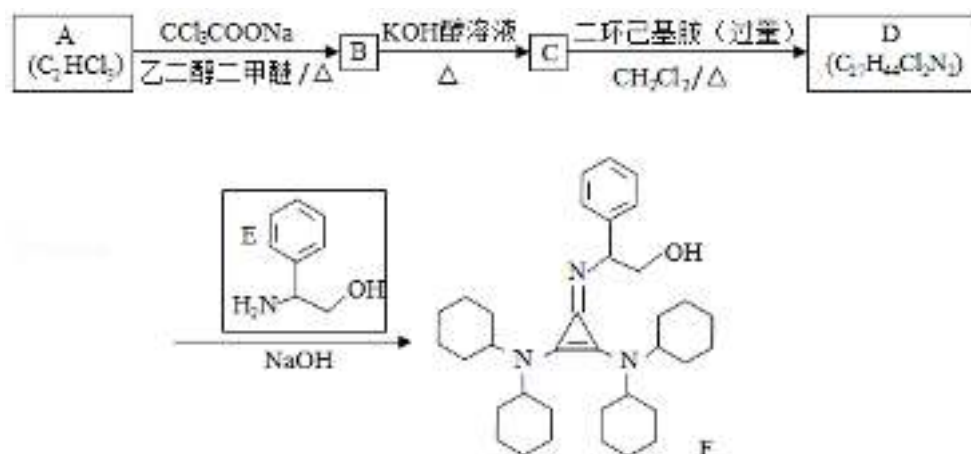
(7) 按照已知反应 2)，将 F 分子内最靠右上的 N 和 O 与中间的羰

基C成环，结构简式为：



如果觉得画起来有些别扭，也可以先画这一步生成的复杂的环，再画其他部分。

3. (2020 全国 I)有机碱,例如二甲基胺(CH_3NHCH_3)、苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)等,在有机合成中应用很普遍,目前“有机超强碱”的研究越来越受到关注。以下为有机超强碱 F 的合成路线:

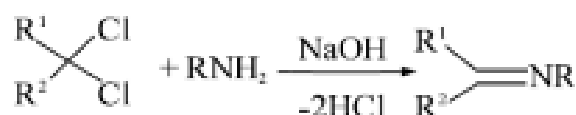


已知如下信息:

①



②



③苯胺与甲基吡啶互为芳香同分异构体。

回答下列问题:

- (1) A 的化学名称为_____。
- (2) 由 B 生成 C 的化学方程式为_____。
- (3) C 中所含官能团的名称为_____。
- (4) 由 C 生成 D 的反应类型为_____。
- (5) D 的结构简式为_____。

(6) E 的六元环芳香同分异构体中,能与金属钠反应,且核磁共振氢谱有四组峰,峰面积之比为 6:2:2:1 的有_____种,其中,芳香环上

为二取代的结构简式为_____。

解析：题干中提到了“有机碱”并列举了二甲基胺、苯胺、吡啶，从结构简式中可以看出，它们都含有N原子。结合“有机碱”的名称，它们都是碱，可能是N原子的孤对电子可以与 H^+ 结合，从而使得溶液显碱性。“有机超强碱”可能是与 H^+ 结合能力非常强的有机物。

先学习了解新的已知反应：

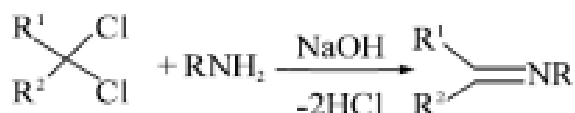
①



反应物是乙烯，产物是两个Cl连在同一个C原子上的环丙烷。反应条件是 CCl_3COONa 和乙二醇二甲醚/ Δ 。通常箭头上方的试剂，下方的是溶剂， Δ 表示加热。

简要概括该反应的主要变化： $\text{C}=\text{C}$ 双键与 CCl_3COONa 反应，生成2个Cl连在同一个C原子上的环丙烷，且连了2个Cl的C原子来自 CCl_3COONa 。

②



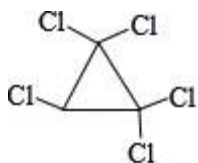
反应物是同一个C原子上有两个Cl原子和两个烷基，与已知反应①的产物的结构有巨大的相同点。另一个反应物是胺。产物的结构较复杂，有个 $\text{C}=\text{N}$ 键，相当于反应物的2个Cl原子脱去，连上了 $\text{RN}=\text{}$ 。

③苯胺与甲基吡啶互为芳香同分异构体。根据它们的分子式也可以进行判断，该信息可以帮助省略判断的麻烦。

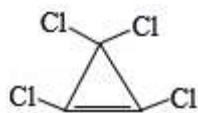
现在分析合成路线：

起始反应物A的分子式是 C_2HCl_3 ，只有2个C原子，不饱和度为1，只可能是三氯乙烯 $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ 。

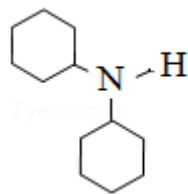
第 1 步: A ($\text{CCl}_2=\text{CHCl}$) 在 CCl_3COONa 和乙二醇二甲醚/ Δ 条件下生成 B。A 的结构以及反应条件都与已知反应①一致, 因此发生的应当也是已知反应①, 生成二氯取代的环丙烷。结合 A 的结构简式, 可得到 B 的结构简式为:



第 2 步: B 与 KOH 醇溶液加热。这是已经学习过的反应, 是卤代烃的消去反应, 生成烯烃。虽然 B 有很多 Cl , 但是只有 1 个 H , 因此反应产物 C 的结构简式为:



第 3 步: C 与过量二环己基胺反应, 产物是 D ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2$)。条件是 CHCl_3 溶剂和加热。二环己基胺的结构简式为:



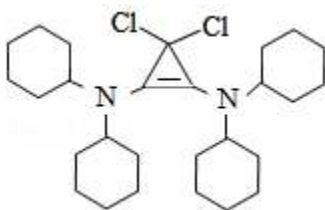
该反应类型没有学过, 有可能是二环己基胺的 N 取代氯原子, 也可能是类似卤化氢的加成。可以根据反应物和产物的分子式推断。

C 的分子式是 C_3Cl_4 , 二环己基胺的分子式是 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$, D 的分子式是 $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 。比较 C 原子和 N 原子的数量, D 可能由 1 个 C 和 2 个二环己基胺反应, 这样 C 原子和 N 原子的数量都可以对得上。D 比起 1 个 C 和 2 个二环己基胺, 少了 2 个 Cl 和 2 个 H , 因此发生的应当是取代反应。具体哪两个 Cl 被取代, 暂时无法确定。

第 4 步: D 与一个很复杂的分子 E 反应生成 F。这是最后一步反应, 并且已知反应②目前还没有用到, 因此这可能就是已知反应②。可以注意到 E 含有 $-\text{NH}_2$, F 含有结构 $\text{C}=\text{N}$, 基本可以确定发生的就

是已知反应②。

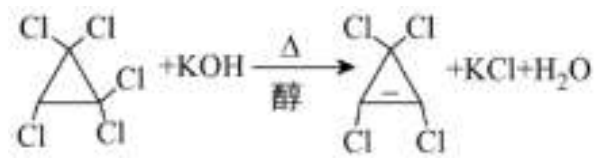
观察 F 的结构，中间是环丙烷，环丙烷上方的 C 原子参与形成 C=N，下方的两个 C 原子与两个 -N(环己基)₂ 相连，于是可以倒推出 D 的结构简式为：



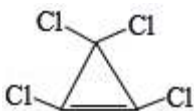
根据上述信息，逐步分析解答各小问：

(1) A 的分子式为 C₂HCl₃，根据很少的 C 原子数和不饱和度可知其结构为 CHCl=CCl₂，名称为三氯乙烯。三氯乙烯只有一种结构，不需要标明各 Cl 的编号。

(2) 根据上面的分析，由 B 生成 C 是消去反应，化学方程式为：



(3) C 的结构简式为：

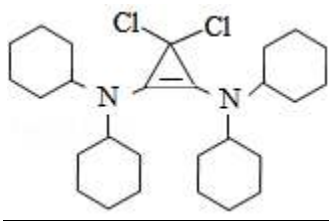


所含的官能有：碳碳双键（或烯基）、氯原子。

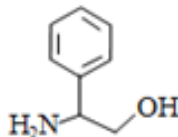
三元环一般可以认为是官能团。由于该合成路线中，三元环未直接发生反应（如开环），因此参考答案未将三元环当作官能团。

(4) 根据前面的分析，由 C 生成 D 的反应中，D 的 -N(环己基)₂ 取代了 C 的 -Cl，反应类型为取代反应。

(5) 前面已经倒推出 D 的结构简式，为：



(6) 题目给出了 E 的结构简式:



根据 E 的结构简式, 可知其分子式为 $C_8H_{11}NO$ 。E 有一个苯环, 不饱和度为 4。

所求的同分异构体需满足下列条件:

1) 能与金属钠反应, 需有 $-OH$ 或 $-COOH$, 由于只有 1 个 O, 因此只能且一定含 $-OH$ 。

2) 核磁共振氢谱有四组峰, 峰面积之比为 6:2:2:1, 即 11 个 H 被分为 4 种, 数量分别为 6:2:2:1。

其中, 1 只能是 $-OH$ 的 H。

6 对于 H 完全等价来说是很大的数字, 很可能是 2 个等价的 $-CH_3$ 。也有较小可能是 3 个等价的 $-CH_2-$, 但由于 C 原子数较少且不饱和度很高, 因此可能性极小。

还有 2 组 2 个 H, 可能是 2 个不同的 $-CH_2-$, N 上没有 H, 与 3 个 C 相连; 也可能是 1 个 $-CH_2-$ 和 1 个 $-NH_2$; 还可能是苯环上有位置对称的 H。

3) 芳香环上为二取代。已知信息③提示了苯胺与甲基吡啶互为芳香同分异构体, 因此芳香环可能是苯环, 也可能是吡啶。

第一空只需考虑条件 1) 和 2):

现在已经确定的组成“零件”有: 2 个等价的 $-CH_3$, 1 个 $-OH$ 。从 $C_8H_{11}NO$ 中减去这 3 个“零件”, 还剩下 C_6H_4N 。

A. 先考虑芳香环是苯环的情况, 则 N 在取代基上。

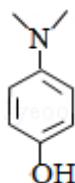
A-a. 苯环上有4个取代基: 2个等价的 $-\text{CH}_3$, 1个 $-\text{OH}$, 1个 $-\text{NH}_2$:

要满足2个 $-\text{CH}_3$ 等价, 它们的位置需要对称, 满足条件的结构有:



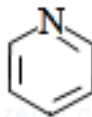
A-b. 苯环上有3个取代基: 则苯环上有3个H, 无法满足只有4种H且数量比为6:2:2:1。(6和1已经被2个等价的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{OH}$ 占用)。

A-c. 苯环上有2个取代基: $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 和 $-\text{OH}$, 由于苯环上的4个H被分为等价的2:2, 因此只能是对位的取代物, 结构简式为:



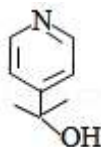
B. 再考虑芳香环是吡啶的情况, 则N在苯环上, 取代基中还有1个C原子。

吡啶的结构简式为:

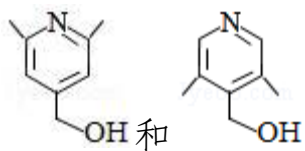


环上有5个H原子, 要能满足4种H且数量比为6:2:2:1, 则需要为1取代或3取代, 这样环上有4或2个H, 才有可能满足。

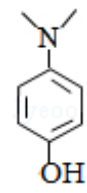
B-a. 吡啶环上有1个取代基, 则只能是 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, 且是对位取代, 结构简式为:



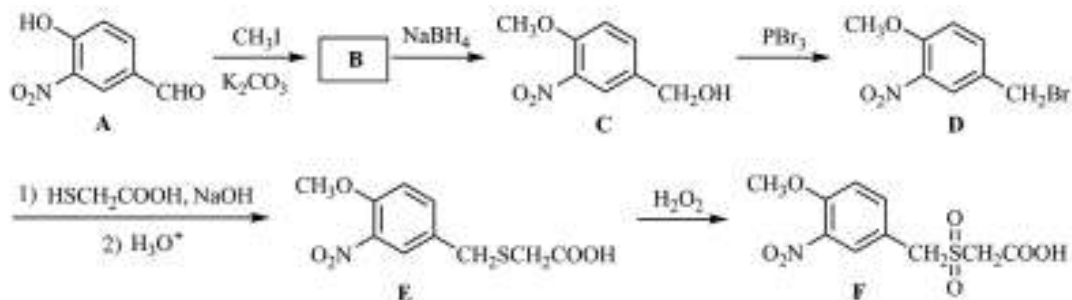
B-b. 吡啶环上有3个取代基, 则分别为2个等价的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 2个 $-\text{CH}_3$ 的位置需要对称, 满足条件的结构有:



综上，共有6种符合条件 1) 个 2) 的同分异构体，其中其中芳香环上二取代的只有：



4. (2020 江苏) 化合物 F 是合成某种抗肿瘤药物的重要中间体, 其合成路线如下:



(1) A 中的含氧官能团名称为硝基、____和____。

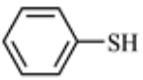
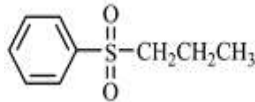
(2) B 的结构简式为_____。

(3) C→D 的反应类型为_____。

(4) C 的一种同分异构体同时满足下列条件, 写出该同分异构体的结构简式_____。

①能与 FeCl_3 溶液发生显色反应。

②能发生水解反应, 水解产物之一是 α -氨基酸, 另一产物分子中不同化学环境的氢原子数目比为 1:1 且含苯环。

(5) 写出以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 和  为原料制备  的合成路线流程图(无机试剂和有机溶剂任用, 合成路线流程图示例见本题题干)。

解析: 已知化合物 F 是合成某种抗肿瘤药物的重要中间体, 这句话没什么用, 直接分析合成路线:

起始原料 A 的结构简式已经给出, 是 4-羟基-3-硝基苯甲醛。

第 1 步: A 与 CH_3I 反应, 生成 B, 可能是酚羟基的 O 与卤代烃发生取代反应, 也可能是其他反应, 待进一步确认。

第 2 步: B 与 NaBH_4 反应生成 C, 该反应条件没学习过, 好在给出了 C 的结构简式。比较 A 与 C 的结构简式: 苯环和硝基没变。A 的 $-\text{OH}$ 变成 $-\text{OCH}_3$, 表明第 1 步发生的的确是 A 的羟基取代碘甲烷的

碘原子的反应。A 的 $-\text{CHO}$ 变成 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ，结合 NaBH_4 有较多显负化合价的 H 具有还原性，可推断这一步是 NaBH_4 将 $-\text{CHO}$ 还原为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

第 3 步：C 与 PBr_3 反应生成 D，该反应条件也没学习过，好在也给出了 D 的结构简式。比较 C 与 D 的结构简式， $-\text{CH}_2\text{OH}$ 变成了 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 。由于 PBr_3 有较多 Br_2 、P 有强脱水性，可以解释这个变化。

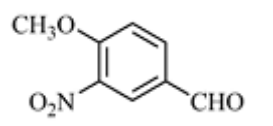
第 4 步：C 先与 HSCH_2COOH ， NaOH 反应，再与 H_3O^+ 反应，得到 D。继续比较 D 与 E 的结构简式， $-\text{CH}_2\text{Br}$ 变成 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$ ，可能是带负电的 S……取代了 $-\text{Br}$ 。

第 5 步：E 与 H_2O_2 反应生成 F。比较 E 与 F 的结构简式，S 上下多了两个双键相连的 O，由于只多了 O，没有其他变化，这是一步氧化反应。

根据上述信息，逐个分析解答各小问：

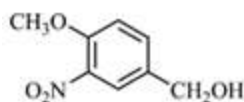
(1) 题目给出了 A 的结构简式，官能团有硝基、醛基和酚羟基。通常苯基也可当作官能团，由于本题只有两个空，稳妥起见优先填有其他原子的取代基。

(2) 按照上面的分析，B 应为 A 左上角的羟基变为甲氧基，其结构简式为：



(3) 按照上面的分析，C→D 的反应是 $-\text{Br}$ 被 $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ 取代的反应，反应类型为取代反应。

(4) C 的结构简式为：



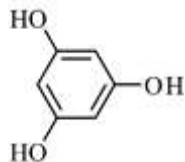
有 1 个苯环、1 个 $\text{CH}_3\text{O}-$ 、1 个 $\text{O}_2\text{N}-$ 、1 个 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

要求同分异构体满足条件：

①能与 FeCl_3 溶液发生显色反应, 则需含酚羟基, 需要保留苯环, 且苯环上有羟基。

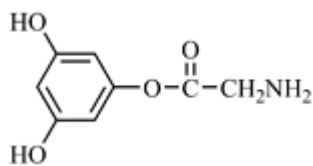
②能发生水解反应, 水解产物之一是 α -氨基酸。 α -氨基酸的结构通式为 $\text{H}_2\text{N}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{COOH}$, 若要水解产生该分子, 很可能是由羧酸酯水解产生。

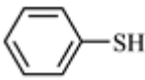
另一产物分子中不同化学环境的氢原子数目比为 1:1 且含苯环, 则另一产物中含有苯环、酚羟基, 以及用于形成羧酸酯的羟基。该分子含苯环和羟基, 已经有至少 2 种不同化学环境的 H, 还需要不同化学环境的氢原子数目比为 1:1, 只有 2 种, 因此需要有高度的对称性。含羟基和苯基的有机物中, 满足该条件的只有三取代苯酚:

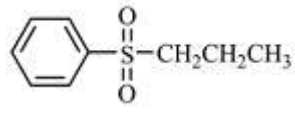
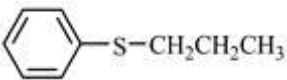


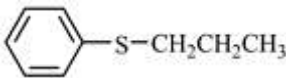
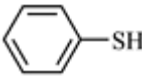
除苯环外, 该分子只剩 2 个 C 原子, 只能属于水解后得到的 α -氨基酸, 因此另一个分子只能是 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 。

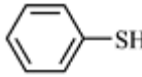
将间三苯酚与 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 通过酯基连接起来, 得到符合要求的 C 的同分异构体:



(5) 比较反应物与产物的结构简式, 可以发现产物是将反应物  的 S 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 的一个 C 相连, 然后再将 S 氧化连上 2 个 O, 这与题目的合成路线基本一致。

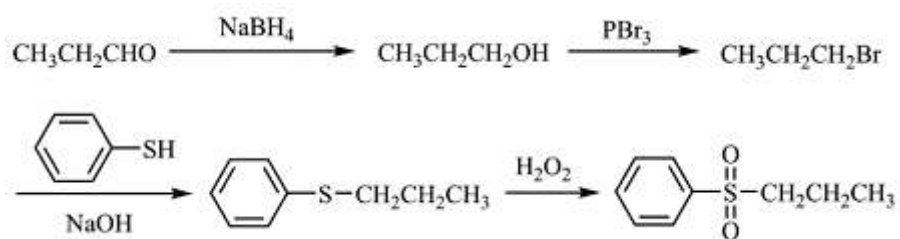
根据题目的合成路线倒推,  可以通过将  氧化得到。

 可以通过  与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 反应得到。

 是起始原料之一。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 可以通过 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 与 PBr_3 反应得到。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 可通过 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 被 NaBH_4 还原得到。

将上述倒推的路线正着写出来,并补充题目提供的合成路线中的具体反应条件,就可以得到制备流程图:



第十四章 生物大分子和合成高分子

生物大分子和合成高分子的理论基础是有机化学。有机物的基本结构和性质、基本的有机反应特别是加成聚合反应和缩合聚合反应是生物大分子和合成高分子的核心内容，解题时的主要分析方法和原理也与有机化学基本一致。

需注意区分“高分子（聚合物）”与“相对质量很大的分子”。高分子特指由大量相同的单体聚合而成的分子，“相对质量很大的分子”的分子并非由大量相同的单体聚合而成。

生物大分子部分有较多需要记背的知识性内容，这些也是高中生物的基本内容。主要包括常见天然物质所归类的生物大分子，几种典型的生物大分子的名称、化学结构、化学性质、单体等。

1. (2020 天津) 下列说法错误的是 ()

- A. 淀粉和纤维素均可水解产生葡萄糖
- B. 油脂的水解反应可用于生产甘油
- C. 氨基酸是组成蛋白质的基本结构单元
- D. 淀粉、纤维素和油脂均是天然高分子

解析：本题要求判断各表述的正误，逐个分析判断各选项：

选项 A，淀粉和纤维素都是由葡萄糖聚合生成的高分子，均可水解产生葡萄糖。正确，排除。

选项 B，油脂水解后生成甘油和高级脂肪酸，可用于生产甘油。正确，排除。

选项 C，氨基酸聚合形成多肽链，多肽链盘曲、折叠、组合构成蛋白质。氨基酸是基本结构单元。正确，排除。

选项 D，淀粉和纤维素是天然高分子，油脂只是分子量比较大，并不是由大量单体聚合而成，不是高分子。错误，备选。

本题选 D。

2. (2022 浙江) 下列说法不正确的是 ()

A. 植物油含有不饱和高级脂肪酸甘油酯, 能使溴的四氯化碳溶液褪色

B. 向某溶液中加入茚三酮溶液, 加热煮沸出现蓝紫色, 可判断该溶液含有蛋白质

C. 麦芽糖、葡萄糖都能发生银镜反应

D. 将天然的甘氨酸、丙氨酸、苯丙氨酸混合, 在一定条件下生成的链状二肽有 9 种

解析: 本题需判断关于天然化合物的说法, 逐个分析判断各选项:

选项 A, 植物油含有不饱和高级脂肪酸甘油酯, 当中含有 $C=C$ 键, 可以与 Br_2 发生加成反应, 使溴的四氯化碳溶液褪色。正确, 排除。

选项 B, 茚三酮可以检测出 α -氨基酸。加热煮沸后出现蓝色, 可能溶液中原来就有游离的氨基酸, 不一定是蛋白质水解后生成的。错误, 备选。

选项 C, 麦芽糖和葡萄糖都有醛基, 因此都能发生银镜反应。正确, 排除。

选项 D, 二肽是由两个氨基酸分别提供氨基和羧基, 聚合生成的二聚物。现在有甘氨酸、丙氨酸、苯丙氨酸 3 种氨基酸, 则提供氨基的氨基酸有 3 种, 提供羧基的氨基酸也有 3 种, 可生成的链状二肽有 $3 \times 3 = 9$ 种。正确, 排除。

本题选 B。

3. (2019 全国 II) “春蚕到死丝方尽, 蜡炬成灰泪始干” 是唐代诗人李商隐的著名诗句, 下列关于该诗句中所涉及物质的说法错误的是 ()

A. 蚕丝的主要成分是蛋白质

B. 蚕丝属于天然高分子材料

C. “蜡炬成灰”过程中发生了氧化反应

D. 古代的蜡是高级脂肪酸酯，属于高分子聚合物

解析：题干给了一句古诗，没有和化学有关的信息，直接分析判断各选项。

选项 A，蚕丝是蚕产生的纤维，一般动物纤维都是蛋白质。正确，排除。

选项，蚕丝是蛋白质，蛋白质属于天然高分子，且蚕丝是一种材料。正确，排除。

选项 C。蜡炬成灰主要是蜡烛燃烧的过程，是氧化反应。灰主要是一些无法燃烧的物质或未充分燃烧的炭。正确，排除。

选项 D，高级脂肪酸是指含碳数较多的脂肪酸，但其分子量最多几百，距离高分子的几万甚至上百万还差得远。并且脂肪酸也不是由众多单体聚合生成的聚合物。所以高级脂肪酸既不是高分子也不是聚合物。错误，备选。

本题选 D。

4. (2021 河北) 高分子材料在生产生活中应用广泛。下列说法错误的是 ()

A. 芦苇可用于制造黏胶纤维，其主要成分为纤维素

B. 聚氯乙烯通过加聚反应制得，可用于制作不粘锅的耐热涂层

C. 淀粉是相对分子质量可达几十万的天然高分子物质

D. 大豆蛋白纤维是一种可降解材料

解析：本题需判断关于高分子材料的正误，逐个分析判断各选项：

选项 A，芦苇是一种植物，作为材料其主要成分是纤维素。正确，排除。

选项 B，聚氯乙烯可通过氯乙烯发生加聚反应制得。由于分子中有较多氯原子，有一定的化学活性和毒性，不适合用作不粘锅的耐热

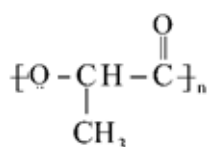
涂层。不粘锅的涂层常用反应活性极低的聚四氟乙烯。错误，排除。

选项 C，淀粉是由葡萄糖聚合而成的天然高分子，相对分子质量可以达到几十万。正确，排除。

选项 D，根据名称可知，大豆蛋白纤维是一种蛋白质，蛋白质等天然产物通常可以降解。正确，排除。

本题选 B。

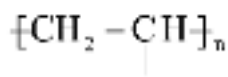
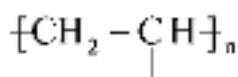
5. (2022 山东) 下列高分子材料制备方法正确的是 ()



A. 聚乳酸 () 由乳酸经加聚反应制备

B. 聚四氟乙烯 ($\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}$) 由四氟乙烯经加聚反应制备

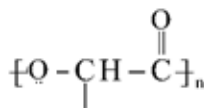
C. 尼龙-66 ($\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}} \right]_n$) 由己胺和己酸经缩聚反应制备



D. 聚乙烯醇 () 由聚乙酸乙烯酯 () 经消去反应制备

经消去反应制备

解析：本题需判断高分子材料的制备方法是否正确，逐个分析判断各选项：

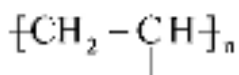


选项 A，根据聚乳酸 () 的结构可知，它是由乳酸分子的羟基与羧基发生缩聚反应制备。错误，排除。

选项 B，根据聚四氟乙烯 ($\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}$) 的结构可知，它是由四氟乙烯经加聚反应制备。正确，备选。

选项 C，根据尼龙-66 ($\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}} \right]_n$)

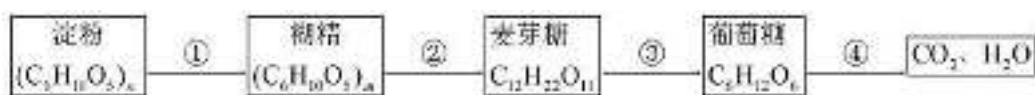
的结构可知，它是由己二胺和己二酸经缩聚反应制备。错误，排除。



选项 D，根据聚乙烯醇（ $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$ ）的结构可知，它是由聚乙酸乙烯酯经加聚反应制备。由于聚合物的聚合度很高，让它整齐地发生反应很困难，因此聚合物通常都是由单体加聚或缩聚反应制备，几乎不会先进行聚合，然后再令其发生反应。错误，排除。

本题选 B。

6. (2020 北京) 淀粉在人体内的变化过程如下：



下列说法不正确的是 ()

- A. $n < m$
- B. 麦芽糖属于二糖
- C. ③的反应是水解反应
- D. ④的反应为人体提供能量

解析：已知题图是淀粉在人体内的变化过程。淀粉是由葡萄糖聚合生成的生物大分子。分析过程图：

起始物质是淀粉，分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 。

经过程①，淀粉变成糊精，分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_m$ ，只是右下角的角标变了，可能是初步水解，使得聚合度降低了， $m < n$ 。

经过程②，糊精变成麦芽糖，分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ，课本中有介绍，麦芽糖是由两个葡萄糖聚合而成的二糖。

经过程③，麦芽糖变成葡萄糖，分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，是基本的单糖。

经过程④，葡萄糖变成 CO_2 、 H_2O ，是葡萄糖经有氧呼吸被完全氧化的过程，该过程需消耗 O_2 ，可释放大能量。

逐个分析判断各选项：

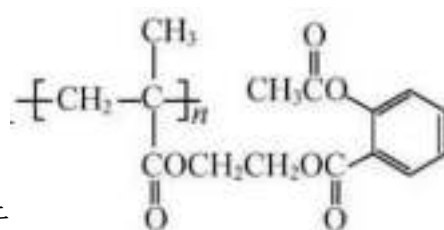
选项 A, 过程①是淀粉的初步水解, 分子的聚合度降低, 应为 $m < n$ 。错误, 备选。

选项 B, 根据课本知识, 麦芽糖属于二糖。正确, 排除。

选项 C, 1 分子麦芽糖发生水解生成 2 分子葡萄糖。正确, 排除。

选项 D, ④是有氧呼吸通过将葡萄糖氧化为人体提供能量的反应。正确, 排除。

本题选 A。



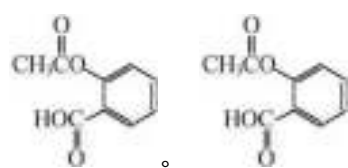
7. (2020 浙江) 下列关于  的说法, 正确的是 ()

- A. 该物质可由 n 个单体分子通过缩聚反应生成
- B. 0.1 mol 该物质完全燃烧, 生成 33.6 L (标准状况) 的 CO_2
- C. 该物质在酸性条件下水解产物之一可作汽车发动机的抗冻剂
- D. 1 mol 该物质与足量 NaOH 溶液反应, 最多可消耗 $3n$ mol NaOH

解析: 题目给出了一个有机物, 观察其结构, 从左边部分的中括号可以看出来是聚合物, 是烯烃通过加聚反应生成。

支链上延伸出来的部分, 首先是一个酯基 $-\text{COO}-$, 然后是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 然后又是一个酯基 $-\text{COO}-$, 然后是苯基, 且苯环上还有个酯基。

如果把支链上的酯基水解, 可得到的小分子有: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和



还可以继续水解, 得到  和 CH_3COOH 。



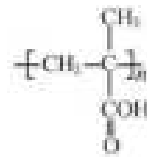
主链剩下的部分为 COOH ，则单体为 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 。

结合上述信息，逐个分析判断各选项：

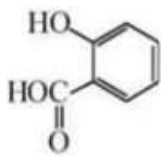
选项 A，该物质由烯烃分子通过加聚反应生成。错误，排除。

选项 B，由于是聚合物，每个分子含 $15n$ 个碳原子， 0.1 mol 该物质完全燃烧，应生成 $33.6n \text{ L}$ （标准状况）的 CO_2 。错误，排除。

选项 C，该物质在酸性条件下水解可得到乙二醇，乙二醇可作汽车发动机的抗冻剂。正确，备选。



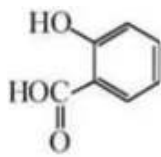
选项 D， 1 mol 该物质完全水解后，生成 1 mol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ， $n \text{ mol}$



， $n \text{ mol}$ CH_3COOH 。



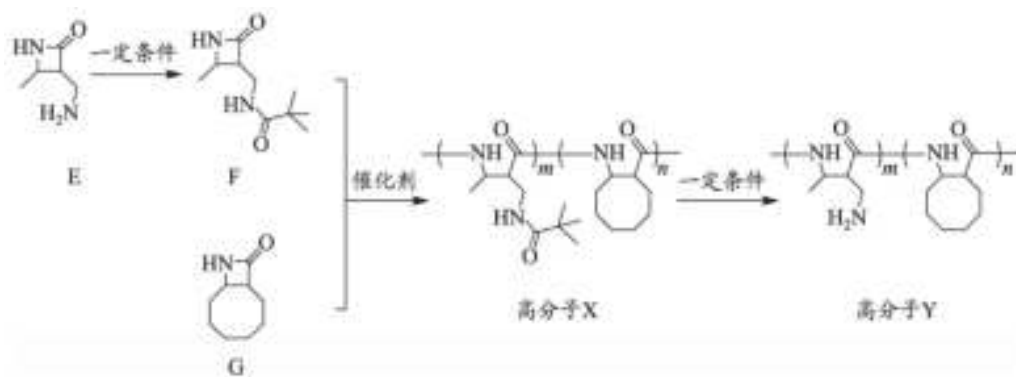
其中，有 n 个羧基，可消耗 $n \text{ mol NaOH}$ 。 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 不



与 NaOH 反应。有 1 个羧基，可消耗 1 mol NaOH 。 CH_3COOH 有 1 个羧基和 1 个酚羟基，可消耗 2 mol NaOH 。总共可消耗 $n + n + 2n = 4n \text{ mol NaOH}$ 。错误，排除。

本题选 C。

8. (2022 北京) 高分子 Y 是一种人工合成的多肽，起合成路线如下：



下列说法不正确的是 ()

- A. F 中含有 2 个酰胺基
- B. 高分子 Y 水解可得到 E 和 G
- C. 高分子 X 中存在氢键
- D. 高分子 Y 的合成过程中进行了官能团保护

解析: 已知高分子 Y 是一种人工合成的多肽, 可知其单体很可能是氨基酸或其他具有类似氨基和羧基的结构。观察成路线:

起始原料 E 的结构较复杂, 有一个四元环, 环内有酰胺键, 环上还连了 1 个 $-\text{NH}_2$ 。E 经过一定条件变成 F, 是 E 的氨基与 2,2-二甲基丙酸形成酰胺。

另一个起始原料 G 含有八元环和四元环, 四元环内也有酰胺基。

F 与 G 在催化剂作用下, 生成高分子 X。观察 X 的结构, F 和 G 的四元环内的酰胺键断裂, 依次形成分子间的酰胺键, 依次相连接, 得到聚合物。

X 在一定条件下变成 Y。比较 X 与 Y 的结构, X 氨基上的酰胺键断裂, 2,2-二甲基丙酸脱落, 留下了氨基。

上述流程中, 先让 E 的氨基变成酰胺, 合成高分子后, 再让羧酸脱掉, 可能是为了防止这个氨基参与聚合反应。因为聚合反应就是氨基与羧基相连生成肽键的反应。

结合上述信息, 逐个分析判断各选项:

选项 A, 观察 F 的结构, 四元环内有 1 个酰胺基, 下面新连上 1 个

酰胺基，共含有2个酰胺基。正确，排除。

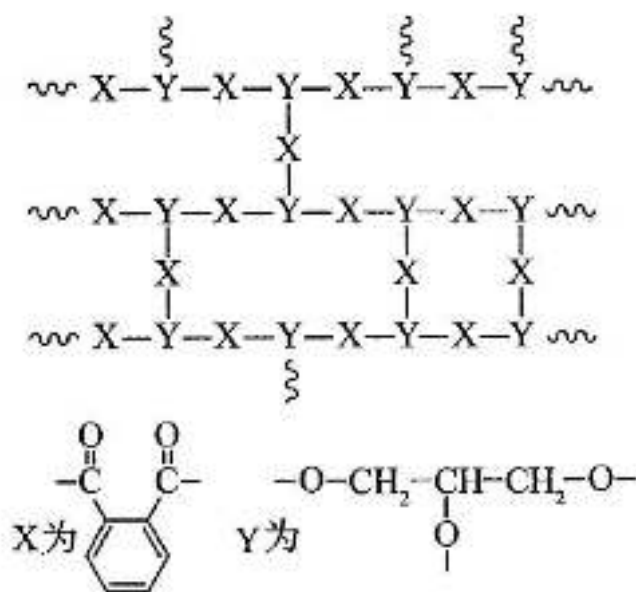
选项 B，四元环的张力很大，极难生成。Y 水解后，各单体分子内的氨基和羧基不会自然聚合成四元环。错误，备选。

选项 C，观察高分子 X 的结构， $-\text{NH}-$ 的 H 原子可以与附近的 O 原形成氢键，形成较稳定的六元环。正确，排除。

选项 D，上述合成过程中，对 E 的环外的氨基进行了保护，防止其参与缩合聚合反应。正确，排除。

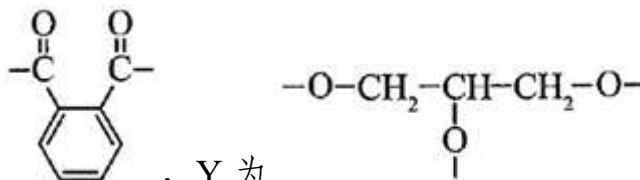
本题选 B。

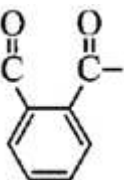
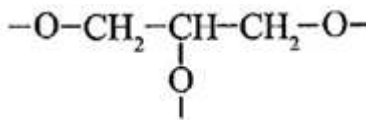
9. (2019 北京) 交联聚合物 P 的结构片段如图所示。下列说法不正确的是 (图中 \sim 表示链延长) ()



- A. 聚合物 P 中有酯基，能水解
- B. 聚合物 P 的合成反应为缩聚反应
- C. 聚合物 P 的原料之一丙三醇可由油脂水解获得
- D. 邻苯二甲酸和乙二醇在聚合过程中也可形成类似聚合物 P 的交联结构

解析：已知题图是交联聚合物 P 的结构片段。观察题图，P 的结构为 X、Y 交替相连形成的链条，且链条间通过 Y-X-Y 的方式相连。



题图标注了 X 为 ，Y 为 ，可知二者之间通过酯基相连，若发生水解，则 X 是邻苯二甲酸，Y 是丙三醇（甘油）。

结合上述信息，逐个分析判断各选项：

选项 A，根据 X 和 Y 的结构，可知它们通过酯基相连，酯基可以水解。正确，排除。

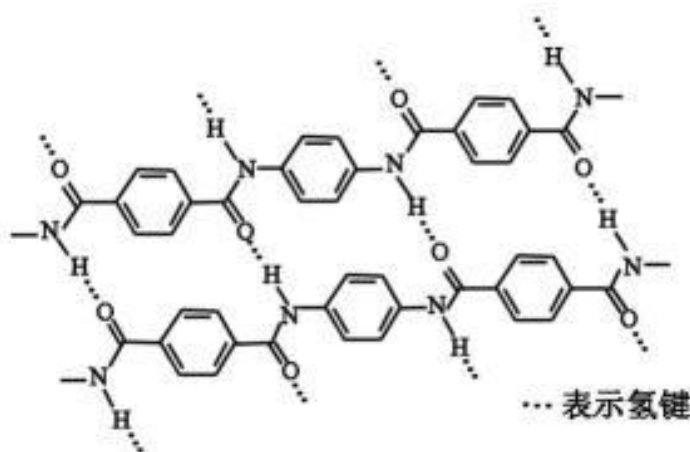
选项 B，聚合物 P 由邻苯二甲酸和丙三醇发生缩聚反应脱去水分子生成。正确，排除。

选项 C，根据前面的信息，聚合物 P 的原料之一是丙三醇，丙三醇可由油脂水解获得。正确，排除。

选项 D，要形成网状的交联结构，需要有形成“三岔口”的 Y 分子。丙三醇由于有 3 个羟基，可以生成 3 个酯基，因此可以作为“三岔口”。乙二醇只有 2 个羟基，只能形成链状结构，不能生成交联结构。错误，备选。

本题选 D。

10.（2018 北京）一种芳纶纤维的拉伸强度比钢丝还高，广泛用作防护材料。其结构片段如图。下列关于该高分子的说法正确的是（ ）

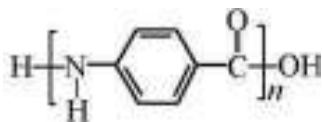


A. 完全水解产物的单个分子中，苯环上的氢原子具有不同的化学环境

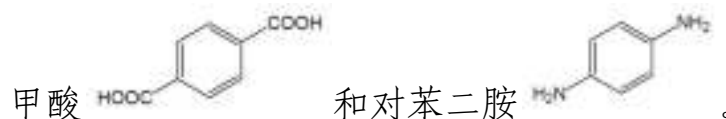
B. 完全水解产物的单个分子中，含有官能团 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{NH}_2$

C. 氢键对该高分子的性能没有影响

D. 结构简式为：



解析：已知一种芳纶纤维的拉伸强度比钢丝还高，可能是该分子内有很强的化学键。观察其片段结构，可以发现该分子由苯基和酰胺基交替构成。再仔细观察，发现每个苯环要么与2个羰基相连，要么与2个N原子相连，因此该纤维由两种单体聚合而来，分别是对苯二甲酸



另外，与N原子相连的H还与羰基的O原子之间形成氢键。这是分子内氢键，因此不会令分子的熔沸点显著升高，甚至通常导致降低。由于氢键的能量远低于化学键，因此对其超高的拉伸强度也没有帮助。

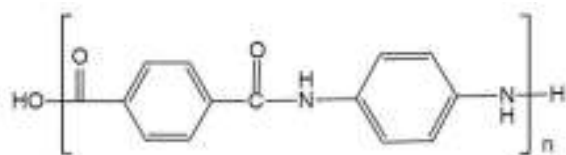
结合上述信息，逐个分析判断各选项：

选项 A，完全水解产物的单个分子分别是对苯二甲酸和对苯二胺，都是对称性很强的分子，这两种分子各自苯环上的氢原子的化学环境都相同。错误，排除。

选项 B，完全水解产物的单个分子是对苯二甲酸和对苯二胺，分别含有官能团 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{NH}_2$ 。正确，备选。

选项 C，分子内氢键通常反倒使分子的熔沸点降低。这里的“性能”主要指超高的拉伸强度，而非一般的不出众的理化性质。氢键由于能量很低，因此对该性能无影响。错误，排除。本选项存在一定误导性，好在选项 B 足够明确。

选项 D，该纤维由两种不同的单体聚合而成，结构简式应为：



。错误，排除。

本题选 B。

第十五章 化学实验基础

实验是化学研究的主要内容,出于学习安排和安全考虑,高中化学以理论学习为主,化学实验也以与实验有关的理论为主。

化学实验的基础题目整体难度不高,主要考察需要牢固记忆的具体知识,部分题目需要一定的分析推理。基础实验题目可分为两类:实验背后的化学理论,化学实验的具体知识。

对于考察实验背后的化学理论题目,需在学习课本知识时,牢固记忆相应的物质的聚集状态(气液固)、颜色、稳定性等性质,以及化学反应中生成气体或沉淀、颜色变化、指示剂等现象,根据题目已知的现象,推理出所反映的化学过程,使用相应的理论知识分析解决。

对于考察化学实验的具体知识,需要熟练掌握各基本的仪器设备、化学试剂、组合装置的形状、操作步骤、适用范围、注意事项、相关原理,以及化学实验的安全、物质的分离、绿色化学等原则和理念,也要熟悉课本中重点解释的化学实验。

1.(2020 全国II)某白色固体混合物由 NaCl 、 KCl 、 MgSO_4 、 CaCO_3 中的两种组成,进行如下实验:①混合物溶于水,得到澄清透明溶液;②做焰色反应,通过钴玻璃可观察到紫色;③向溶液中加入碱,产生白色沉淀。根据实验现象可判断其组成为()

A. KCl 、 NaCl

B. KCl 、 MgSO_4

C. KCl 、 CaCO_3

D. MgSO_4 、 NaCl

解析: 本题考察根据实验现象判断离子化合物的种类。

根据“①混合物溶于水,得到澄清透明溶液”可知固体全部溶解,可排除难溶于水的 CaCO_3 。

根据“②做焰色反应,通过钴玻璃可观察到紫色”可知固体中含有 K^+ , 因此有 KCl 。

根据“③向溶液中加入碱，产生白色沉淀”可知固体中含有遇碱产生沉淀的物质，在 NaCl 和 MgSO_4 中只能为后者。

综上，混合物的组成为 MgSO_4 、 MgSO_4 。

本题选 B。

2. (2019 全国 III) 下列实验不能达到目的是 ()

选项	目的	实验
A.	制取较高浓度的次氯酸溶液	将 Cl_2 通入碳酸钠溶液中
B.	加快氧气的生成速率	在过氧化氢溶液中加入少量 MnO_2
C.	除去乙酸乙酯中的少量乙酸	加入饱和碳酸钠溶液洗涤、分液
D.	制备少量二氧化硫气体	向饱和亚硫酸钠溶液中滴加浓硫酸

A. A B. B C. C D. D

解析：本题考查化学实验能否达到目的，直接分析解决各选项：

选项 A，通过将 Cl_2 通入碳酸钠溶液中，制取较高浓度的次氯酸溶液。碱性条件有利于 Cl_2 的歧化反应，因此该方法可以制取浓度较高的次氯酸钠溶液。但这是碱性溶液，无法得到次氯酸。错误，备选。

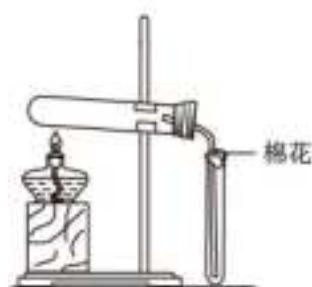
选项 B，通过在过氧化氢溶液中加入少量 MnO_2 ，加快氧气的生成速率。 MnO_2 可作为催化过氧化氢分解的催化剂，正确，排除。

选项 C，通过加入饱和碳酸钠溶液洗涤、分液，除去乙酸乙酯中的少量乙酸。乙酸乙酯难溶于水，而乙酸可溶于水，碳酸钠可与乙酸反应生成盐增大其溶解度，该方法可达到目的。正确，排除。

选项 D，通过向饱和亚硫酸钠溶液中滴加浓硫酸，制备少量二氧化硫气体。浓硫酸与亚硫酸钠反应可生成亚硫酸，分解后得到二氧化硫，且浓硫酸溶解后释放热量有利于分解反应以及气体的逸出，浓硫酸还可以吸收水蒸气。正确，排除。

本题选 A。

3. (2021 全国乙) 在实验室采用如图装置制备气体，合理的是 ()



	化学试剂	制备气体
A.	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$	NH_3
B.	$\text{MnO}_2 + \text{HCl(浓)}$	Cl_2
C.	$\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3$	O_2
D.	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓})$	HCl

解析：题目给出实验装置，要求判断是否合适用于各选项制备气体的方法。先观察装置：

- (1) 在密封的试管内加热，反应应当需要加热。
- (2) 试管水平放置开口略微朝下，反应物须都是固体，不能有液体，且最好不要生成液体，否则液体就流到试管口。
- (3) 用向上排空气法收集气体，气体的密度应当比空气大。
- (4) 只是塞了团棉花，没有用气球或者其他吸收装置，制备的气体不能有毒有害。

按照以上原则，逐个分析判断各选项：

选项 A，反应物都是固体，且一般需要加热，产物氨气的分子量比氮气小，密度比空气小，不能用向上排空气法收集，排除。

选项 B，浓盐酸是液体，直接排除。

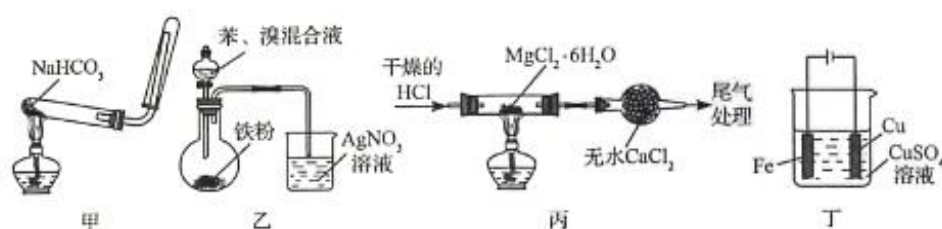
选项 C，反应物都是固体，反应物需要加热，产物氧气的密度比空气大，且氧气无毒无害，备选。

选项 D，浓硫酸是液体，直接排除。

本题选 C。

4. (2020 山东) 利用下列装置 (夹持装置略) 进行实验，能达到

实验目的的是 ()



- A. 用甲装置制备并收集 CO_2
- B. 用乙装置制备溴苯并验证有 HBr 产生
- C. 用丙装置制备无水 MgCl_2
- D. 用丁装置在铁上镀铜

解析：本题主要考察反应装置的搭建，逐个分析判断各选项：

选项 A，该反应通过加热分解 NaHCO_3 制取 CO_2 ，由于 CO_2 的密度比空气大，所以应当用正常放置的试管收集，而不应用甲当中倒置的试管。错误，排除。

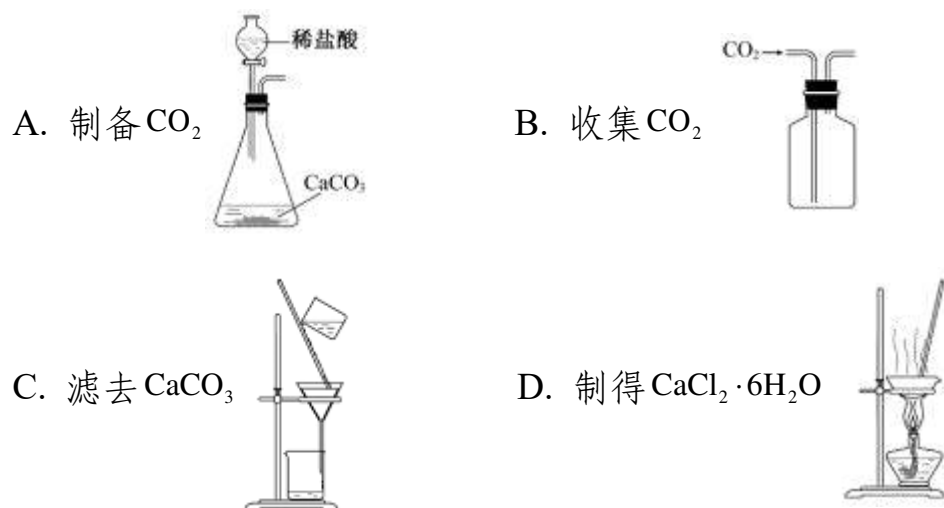
选项 B，该反应为用 FeBr_3 催化苯与液溴的取代反应。由于挥发出来的溴蒸汽进入溶液中可发生歧化反应生成 Br^- ，遇 Ag^+ 产生浅黄色沉淀 AgBr ，因此乙装置不能验证有 HBr 产生。错误，排除。

选项 C，丙装置通入干燥的 HCl ，不引入空气，可防止 MgCl_2 水解生成 MgO 。通入的 HCl 与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分解产生的水被无水 CaCl_2 吸收，最终可得到无水 MgCl_2 。正确，备选。

选项 D，丁该装置为电解池装置，电源的负极提供电子，与负极相连的 Cu 棒发生得到电子的还原反应，与正极相连的 Fe 棒发生失去电子的氧化反应。装置接反了。错误，排除。

本题选 C。

5.(2020 江苏)实验室以 CaCO_3 为原料，制备 CO_2 并获得 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。下列图示装置和原理不能达到实验目的的是 ()



解析：本题考察实验装置的搭建。题干的反应为用 CaCO_3 制备 CO_2 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。很可能还需使用 HCl ，并使用蒸发、重结晶等操作。下面逐个分析判断各选项：

选项 A，将稀盐酸加入 CaCO_3 固体，未标明锥形瓶中的液体，暂时默认为水，反应为 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。应该可以达到目的，排除。

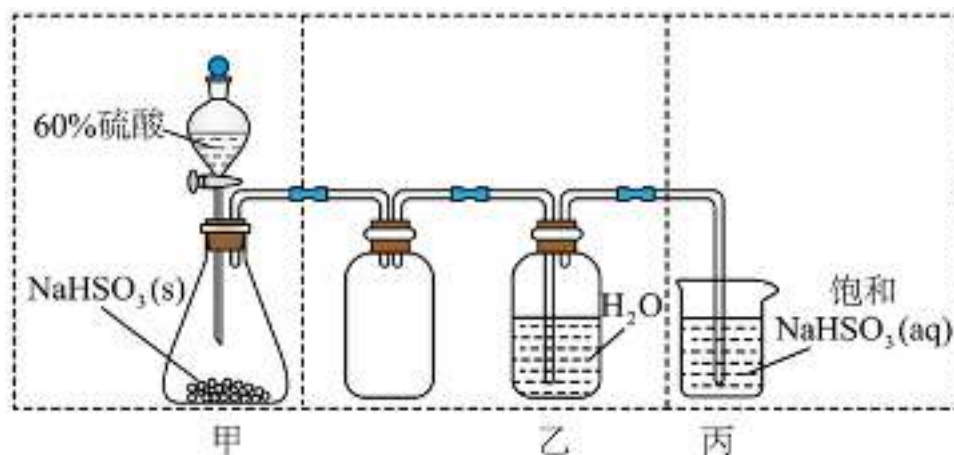
选项 B，由于 CO_2 的密度比空气大，会落在空气下方，应当使用向上排空气法收集 CO_2 。可以达到目的，排除。

选项 C，由于 CaCO_3 是不溶于水的固体，所以使用过滤操作可滤去 CaCO_3 。可以达到目的，排除。

选项 D，由于 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是水合物，使用蒸发的方法容易除去结晶水而得到无水 CaCl_2 ，不能达到目的，应使用重结晶的方法，备选。

本题选 D。

6. (2022 江苏) 实验室制取少量 SO_2 水溶液并探究其酸性，下列实验装置和操作不能达到实验目的的是 ()



- A. 用装置甲制取 SO_2 气体
B. 用装置乙制取 SO_2 水溶液
C. 用装置丙吸收尾气中的 SO_2
D. 用干燥 pH 试纸检验 SO_2 水溶液的酸性

解析：本题是实验室制取少量 SO_2 水溶液并探究其酸性，主要目的有两个：一是制取少量 SO_2 水溶液，而是探究 SO_2 水溶液的酸性，因此主要步骤是“制取”和“探究”，另外可能需要必要的“分离”和“保护”。

观察题图，甲部分是锥形瓶上连了个分液漏斗，锥形瓶里是 NaHSO_3 固体，分液漏斗里是60% H_2SO_4 （不稀，也不算很浓）。甲应当是制备 SO_2 的装置，打开分液漏斗后，可发生反应 $2\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，生成的 SO_2 气体和少量水蒸气进入乙。

乙中先是一个空的集气瓶，可能是调节气压用，防止液体倒吸。然后是盛有 H_2O 的集气瓶，入口通入液面下，出口在液面上，应当是用于收集 SO_2 气体制备水溶液。如此设置看来不需要考虑气体倒吸的问题，也可能是一个安全问题。乙的入口通入液面下，可以根据是否观察到气泡，来确认是否有气体生成。

丙中是盛有饱和 NaHSO_3 溶液的烧杯，且导管通入液面下。丙应该是用来吸收 SO_2 气体，防止其进入空气中。但 SO_2 是酸性气体，应当用

碱性溶液吸收，且已经饱和的 NaHSO_3 溶液，无法继续吸收 SO_2 。

结合上述信息和结论，逐个分析判断各选项：

选项 A，用装置甲制取 SO_2 气体。正确，排除。

选项 B，用装置乙制取 SO_2 水溶液。正确，排除。

选项 C，装置丙无法吸收尾气中的 SO_2 。错误，备选。

选项 D，可以用干燥 pH 试纸检验 SO_2 水溶液的酸性。正确，排除。

本题选 C。

7. (2022 广东) 实验室用 MnO_2 和浓盐酸反应生成 Cl_2 后，按照净化、收集、性质检验及尾气处理的顺序进行实验。下列装置 (“→”表示气流方向) 不能达到实验目的的是 ()



解析：已知实验室用 MnO_2 和浓盐酸反应生成 Cl_2 ，反应为 $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。依次进行净化、收集、性质检验、尾气处理，应当分别对应各选项。

观察题图，并逐个分析各选项：

选项 A，装置 A 有两个集气瓶，第一屏装有饱和食盐水，第二瓶是浓硫酸。饱和食盐水可以吸收氯化氢气体，浓硫酸可以吸收水蒸气。能达到目的，排除。

选项 B，装置 B 是一个空的集气瓶，且进气管在下方，可以用于收集密度比空气大的 Cl_2 。能达到目的，排除。

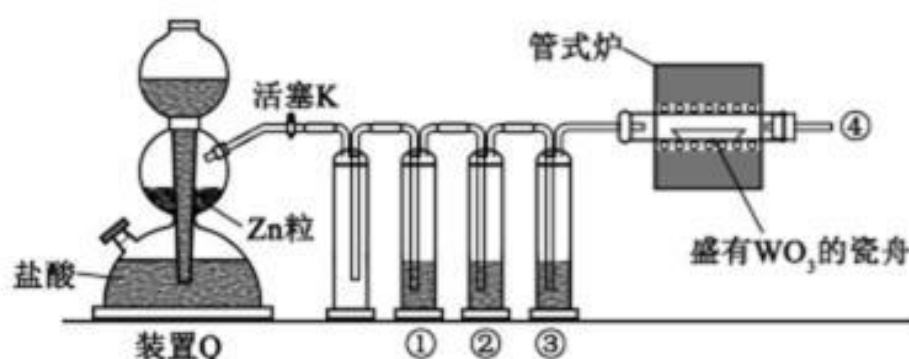
选项 C，，装置 C 是 U 形管，内分别塞有干燥的红布条、无水 CaCl_2 、湿润的红布条。 Cl_2 本身没有漂白性，遇到干燥的红布条没有变化。无水 CaCl_2 可以确认没有水蒸气混入。 Cl_2 遇到湿润的红布条，

可生成有漂白性的 HClO ，令红布条褪色。能达到目的，排除。

选项 D，直接将吸导管通入水中，由于 Cl_2 易溶于水，因此可能会引起倒吸。应当用倒扣的漏斗将气体通入水中。不能达到目的，备选。

本题选 D。

8. (2017 全国 I) 实验室用 H_2 还原 WO_3 制备金属 W 的装置如图所示 (Zn 粒中往往含有硫等杂质，焦性没食子酸溶液用于吸收少量氧气)。下列说法正确的是 ()



- A. ①、②、③中依次盛装 KMnO_4 溶液、浓 H_2SO_4 、焦性没食子酸溶液
- B. 管式炉加热前，用试管在④处收集气体并点燃，通过声音判断气体纯度
- C. 结束反应时，先关闭活塞 K，再停止加热
- D. 装置 Q (启普发生器) 也可用于二氧化锰与浓盐酸反应制备氯气

解析：已知实验室用 H_2 还原 WO_3 制备金属 W，根据描述应该是简单的置换反应，方程式为 $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。除汞以外的金属都是固体，W 是固体，其氧化物 WO_3 应该也是固体。

括号中已知 Zn 粒中往往含有硫等杂质， Zn 粒可能用来制备 H_2 ，硫等杂质可能也会参与反应，生成气体杂质。焦性没食子酸溶液用于吸收少量氧气，这是该试剂的用途。

观察反应装置。装置 Q 是启普发生器，可用于液体与固体制备气体的反应。Q 内装有 Zn 粒和盐酸，应当是制备氢气的反应： $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ 。由于杂质硫的存在，可能会有气体杂质。除此以外，HCl 和水蒸气也是气体杂质。

接下来，气体依次通过空瓶、①、②、③，然后通入管式炉中与 WO_3 反应，因此中间的四个瓶子应该是除去杂质。通常最后一步是除去水蒸气，因此③是浓硫酸。

酸性杂质 HCl 可用碱性溶液除去，氧化性杂质 O_2 可用题目已知的焦性没食子酸溶液除去。根据“焦性没食子酸”的名称可知这是一种酸，因此可能引入酸性杂质，因此该试剂应当放在除去 HCl 的步骤之前。因此①是焦性没食子酸溶液、②是碱性溶液。

最后，盛有 WO_3 的瓷舟放在管式炉内，应当就是还原反应。最后④是气体的出口，应当主要是水蒸气，可能有少量没反应的 H_2 。

根据上述信息和结论，逐个分析判断各选项：

选项 A，根据分析，①、②、③中应依次盛装焦性没食子酸溶液、碱性溶液、浓 H_2SO_4 。选项中给了 KMnO_4 溶液，可能是用于除去还原性的含硫杂质。但无论如何浓 H_2SO_4 应该在最后。错误，排除。

选项 B，管式炉加热前，用试管在④处收集气体并点燃，纯净的氢气可听到清脆的爆鸣声。正确，备选。

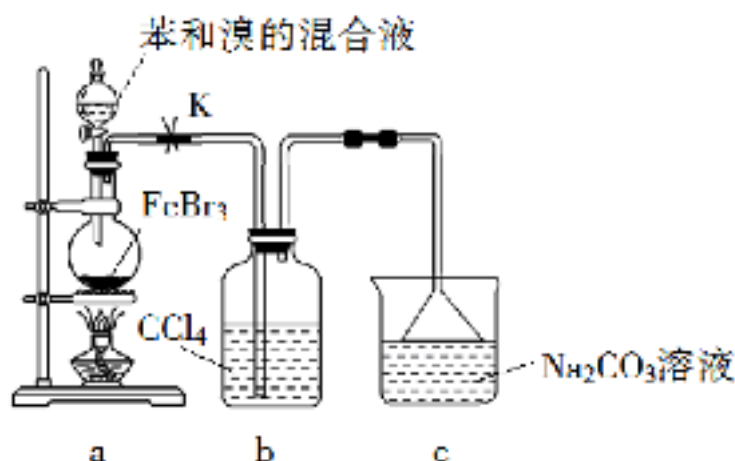
选项 C，加热的装置是用于还原金属 W 的管式炉，如果没停止加热时就关闭活塞 K，那么就没有源源不断的 H_2 进入管式炉，可能会从空气倒吸进杂质气体，使得生成的 W 被氧化。错误，排除。

选项 D，用二氧化锰与浓盐酸反应制备氯气需要加热，但启普发生器不能加热。错误，排除。

本题选 B。

9. (2019 山东) 实验室制备溴苯的反应装置如下图所示，关于实

验操作或叙述错误的是 ()



- A. 向圆底烧瓶中滴加苯和溴的混合液前需先打开 K
- B. 实验中装置 b 中的液体逐渐变为浅红色
- C. 装置 c 中的碳酸钠溶液的作用是吸收溴化氢
- D. 反应后的混合液经稀碱溶液洗涤、结晶，得到溴苯

解析：题干已知制备溴苯，制备溴苯的反应为：苯与 Br_2 在 FeBr_3 的催化作用下生成溴苯和 HBr ，反应后要注意吸收 Br_2 与 HBr 。

观察实验装置：装置 a 的圆底烧瓶中装有 FeBr_3 ，是催化剂。圆底烧瓶上方连接的滴液漏斗中装有苯和溴的混合溶液，是主要反应物。圆底烧瓶下方还在加热。

打开滴液漏斗后，苯和溴的混合溶液进入圆底烧瓶，在 FeBr_3 的催化下发生反应，生成溴苯和 HBr 。

装置 b 中装有 CCl_4 ，是非极性溶剂，可溶解挥发出来的 Br_2 。

装置 c 中装有 Na_2CO_3 溶液，是碱性溶液，可吸收酸性气体 HBr 。

逐个分析判断各选项：

选项 A，如果不打开 K，圆底烧瓶与滴液漏斗就是密闭的体系，由于气压的缘故，滴液漏斗中的液体无法顺利滴下。因此在滴加苯和溴的混合液前需要打开 K。正确，排除。

选项 B，挥发出来的溴蒸汽溶解到装置 b 的四氯化碳总，形成浅红色的溶液。正确，排除。

选项 C，装置 c 中装有碱性溶液，可吸收酸性气体，即反应的另一个产物溴化氢。正确，排除。

选项 D，溴苯在常温常压下是液体，无法通过结晶获得，应当通过分馏的方法得到。错误，备选。

本题选 D。

10. (2022 全国乙) 由实验操作和现象，可得出相应正确结论的是 ()

	实验操作	现象	结论
A	向 NaBr 溶液中滴加过量氯水，再加入淀粉 KI 溶液	先变橙色，后变蓝色	氧化性： $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$
B	向蔗糖溶液中滴加稀硫酸，水浴加热，加入新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液	无砖红色沉淀	蔗糖未发生水解
C	石蜡油加强热，将产生的气体通入 Br_2 的 CCl_4 溶液	溶液红棕色变无色	气体中含有不饱和烃
D	加热试管中的聚氯乙烯薄膜碎片	试管口润湿的蓝色石蕊试纸变红	氯乙烯加聚是可逆反应

解析：本题需判断根据实验操作和现象，所得出的结论是否正确。即表格中的“实验操作”和“现象”都是正确的，需判断的是“结论”是否正确，以及结论是否能根据现象得出。需注意，有可能虽然结论正确，但是不能由现象得出，要注意分析因果关系。逐个分析判断各选项：

选项 A，向 NaBr 溶液中滴加过量氯水，氯水的主要成分是 Cl_2 ，也有少量 HCl 和 HClO。发生的主要反应是 $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$ 。生成的 Br_2 在水溶液中显橙色。

再加淀粉 KI 溶液，则可能发生的反应是 $2\text{KI} + \text{Br}_2 = 2\text{NaBr} + \text{I}_2$ ，生成的 I_2 遇淀粉显蓝色。也可能是过量的氯水中的 Cl_2 将 KI 氧化，发生反应 $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{I}_2$ 。

现象“先变橙色，后变蓝色”与所学知识一致。

结论“氧化性： $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ ”中，氧化性： $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ 可以由现象“先变橙色”解释， Cl_2 可将 NaBr 中的 Br^- 氧化为 Br_2 ，溶液变橙色。但是氧化性： $\text{Br}_2 > \text{I}_2$ 不能根据现象得出，因为遇淀粉显蓝色的 I_2 可能是被过量氯水中的 Cl_2 氧化得到，不能说明氧化性： $\text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。错误，排除。

选项 B，向蔗糖溶液加入稀硫酸并水浴加热，则蔗糖分子有可能在酸性条件下水解生成两分子葡萄糖。再加入新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，在碱性条件下，葡萄糖中的醛基可被氧化，并生成砖红色沉淀 Cu_2O 。但是需注意，该反应需在碱性条件下才能进行。如果第一步的硫酸过多，溶液仍是酸性或中性，则不能发生氧化反应。

现象“无砖红色沉淀”，有可能是蔗糖没有水解，也有可能是溶液不是碱性，不能发生氧化反应。因此不能得出结论“蔗糖未发生水解”。错误，排除。

选项 C，石蜡油加强热，石蜡油的主要成分是含碳数较多的烷烃，加强热可能发生裂解反应，生成含碳数较少的烷烃、烯烃、炔烃等。将产生的气体通入 Br_2 的 CCl_4 溶液，现象为“溶液红棕色变无色”，则很可能是 Br_2 与不饱和烃发生加成反应，再无其他可能。结论“气体中含有不饱和烃”正确。结论没有说不饱和烃是裂解生成的，还是原本就有的，反正有不饱和烃是一定的。

选项 D，加热试管中的聚氯乙烯薄膜碎片，则聚氯乙烯可能会发生分解，可能释放出氯乙烯单体，并产生氯化氢气体。

现象“试管口湿润的蓝色石蕊试纸变红”，表明有酸性气体生成，可能是氯化氢气体。

结论“氯乙烯加聚是可逆反应”，指的是聚氯乙烯重新变成氯乙烯分子单体，而氯乙烯没有酸性，与蓝色石蕊试纸变红无关。生成氯化氢与加聚反应没有关系。错误，排除。

本题选 C。

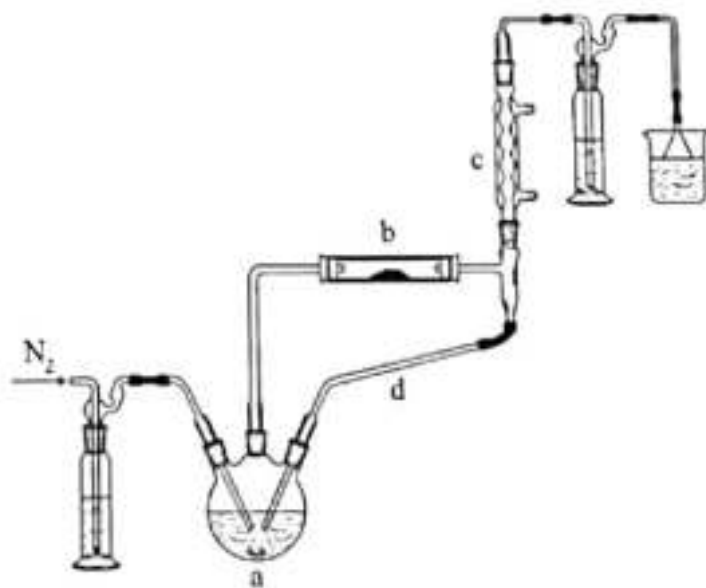
第十六章 化学实验综合

关于化学实验的解答题通常难度较高。一方面，题目的综合程度很高，除涉及化学实验外，对元素及物质的性质、化学反应原理、滴定计算等方面的知识都有涉及。另一方面，也经常涉及探究性实验，需要较强的分析推理能力。

分析解决化学实验的解答题的思路与有机合成的解答题类似，先对实验目的和实验装置有整体了解，再逐步分析实验装置的各个部分和实验操作的各个步骤，初步得出一些可能有用的结论。然后再结合初步的分析，详细解答各小问。一些题目直接将问题融入操作步骤里，也可以直接边研究步骤边分析作答。

对于化学实验等综合性和难度都较高的解答题，通常没有通用的套路或者技巧，最有效的方法就是从最基本的原理入手，逐步进行分析推理，梳理清楚实验的脉络。

1. (2022 山东) 实验室利用 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和亚硫酰氯 (SOCl_2) 制备无水 FeCl_2 的装置如图所示 (加热及夹持装置略)。已知 SOCl_2 沸点为 76°C ，遇水极易反应生成两种酸性气体。



回答下列问题:

(1) 实验开始先通 N_2 ，一段时间后，先加热装置____ (填“a”或“b”)。装置 b 内发生反应的化学方程式为____，装置 c、d 共同起到的作用是_____。

(2) 现有含少量杂质的 $FeCl_2 \cdot nH_2O$ ，为确定 n 值进行如下实验:

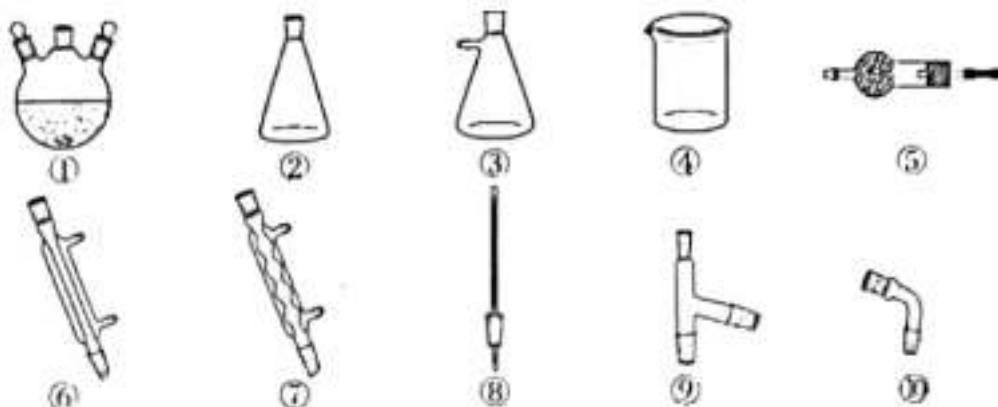
实验I: 称取 m_1 g 样品，用足量稀硫酸溶解后，用 $c \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 达终点时消耗 V mL (滴定过程中 $Cr_2O_7^{2-}$ 转化为 Cr^{3+} ， Cl^- 不反应)。

实验II: 另取 m_1 g 样品，利用上述装置与足量 $SOCl_2$ 反应后，固体质量为 m_2 g。

则 $n = \underline{\hspace{1cm}}$ ；下列情况会导致 n 测量值偏小的是____ (填标号)。

- A. 样品中含少量 FeO 杂质
- B. 样品与 $SOCl_2$ 反应时失水不充分
- C. 实验I中，称重后样品发生了潮解
- D. 滴定达终点时发现滴定管尖嘴内有气泡生成

(3) 用上述装置、根据反应 $TiO_2 + CCl_4 \xrightarrow{\Delta} TiCl_4 + CO_2$ 制备 $TiCl_4$ 。已知 $TiCl_4$ 与 CCl_4 分子结构相似，与 CCl_4 互溶，但极易水解。选择合适仪器并组装蒸馏装置对 $TiCl_4$ 、 CCl_4 混合物进行蒸馏提纯 (加热及夹持装置略)，安装顺序为①⑨⑧_____ (填序号)，先馏出的物质为_____。



解析: 已知利用 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 和 $SOCl_2$ 制备无水 $FeCl_2$ ，反应前后让

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱去了水分子。

根据 SOCl_2 沸点为 76°C ，可知 SOCl_2 在常温常压下是液体，其沸点比水低。

SOCl_2 遇水极易反应生成两种酸性气体， SOCl_2 当中的Cl形成的酸性气体最可能是HCl。若2个Cl与2个 H_2O 的各1个H结合生成2个HCl，则剩下的SO与2个OH结合生成1个 H_2SO_3 ，容易分解成 SO_2 和 H_2O 。也可以直接看作是 $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{HCl} \uparrow$ 。

观察实验装置。之前先要明确，实验的目的是利用 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和亚硫酰氯(SOCl_2)制备无水 FeCl_2 ，很可能是让 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水，利用 SOCl_2 ，易与水反应的性质，与水反应生成两种酸性气体，将水带走。 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 FeCl_2 都是固体。

最左边通入 N_2 到装有液体的瓶中，可能是排除空气中的水蒸气、氧气、二氧化碳等气体。

气体通入三颈烧瓶a中，a的另外两个口分别与玻璃管b和导管d相连，其中b的导管没有伸入液面，是某种气体进入b。d的导管深入a，而通常不会把液体向上“挤”进导管，结合c是球形冷凝管，可知d可能是让液体回流。

b和d都通入球形冷凝管c，可能是让沸点较低的液体回流（很可能是 SOCl_2 ），气体继续向上。

c通入密闭且装有液体的瓶中，可能是除去杂质气体。

d最后通入到倒扣的漏斗通入烧杯的溶液中。

上述装置中，固体只出现在b，因此由 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成 FeCl_2 的反应应当在b中发生。很可能是在三颈烧瓶中蒸发出 SOCl_2 ，与 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的水反应后得到酸性气体，从c中蒸出。没反应的 SOCl_2 在c中回流，经d流回到三颈烧瓶。

根据上述信息，逐个分析解答各小问：

(1) 实验开始先通 N_2 , 排除掉水蒸气、氧气等气体。一段时间后, 应当先加热装置 a, 让试剂 $SOCl_2$ 开始蒸出, 进入到 b 中, 然后再加热 b, 开始反应。

否则, 若先加热 b, 在没有 $SOCl_2$ 的情况下, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 可能会发生不想要的副反应。

装置 b 内发生的反应是 $SOCl_2$ 与 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 当中的 H_2O 的反应。由于 $SOCl_2$ 已经被蒸出为气体, 因此产物不需要添加气体符号。反应方程式为: $FeCl_2 \cdot 4H_2O + 4SOCl_2 \xrightarrow{\Delta} FeCl_2 + 4SO_2 + 8HCl$ 。

装置 c、d 共同起到的作用是 冷凝回流未反应的 $SOCl_2$ 。

(2) 现有含少量杂质的 $FeCl_2 \cdot nH_2O$, 要确定 n 值。观察实验方法:

实验 I 中, 根据氧化还原反应的得失电子守恒, 利用使用的 $K_2Cr_2O_7$, 可求得 Fe 的含量。

实验 II 中, 样品中的 H_2O 都与 $SOCl_2$ 反应掉了, 质量的变化量就是 H_2O 的质量。

根据上述信息, 可以得到 Fe 与 H_2O 的物质的量之比。现在计算:

实验 I 中, $Cr_2O_7^{2-}$ 转化为 Cr^{3+} , 每个 Cr 降低 3 价, 由于 $K_2Cr_2O_7$ 含 2 个 Cr , 每个 $K_2Cr_2O_7$ 降低 6 价。每个 Fe^{2+} 升高 1 价。因此反应的 Fe^{2+} 与 $K_2Cr_2O_7$ 的物质的量之比为 6:1。

消耗的 $K_2Cr_2O_7$ 的物质的量为 $c \text{ mol} \cdot L^{-1} \times V \text{ mL} = cV \times 10^{-3} \text{ mol}$ (注意单位!)。因此样品中 Fe^{2+} 的含量为 $6cV \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。

实验 II 中, 减少的质量就是 H_2O 的质量, 共 $(m_1 - m_2) \text{ g}$, 换算为物质的量为 $(m_1 - m_2) \text{ g} \div (18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{m_1 - m_2}{18} \text{ mol}$ 。

n 值等于 H_2O 与 Fe 的比值: $n = \frac{m_1 - m_2}{18} \div 6cV \times 10^{-3} = \frac{1000(m_1 - m_2)}{18 \times 6cV} =$

$\frac{m_1 - m_2}{0.108cV}$ 。

若要导致 n 测量值偏小, 则要么样品中增加了 Fe、或减少了 H_2O , 要么在测量中多算了 Fe、或少算了 H_2O 。逐个分析判断各选项:

选项 A, 若样品中含少量 FeO 杂质, 则相当于增加了 Fe, 会使 n 测量值偏小, 备选。

选项 B, 样品与 $SOCl_2$ 反应时失水不充分, 则还有 H_2O 没被测量到, 测量的 H_2O 的含量偏低, 也会使 n 测量值偏小, 备选。

选项 C, 实验 I 只测 Fe 的含量, 称重后 H_2O 的含量变化无影响, 排除。

选项 D, 滴定达终点时发现滴定管尖嘴内有气泡生成, 气泡占据了 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的体积, 误以为剩余 $K_2Cr_2O_7$ 的体积偏多, 即误以为少用了 $K_2Cr_2O_7$, 从而计算得到的 Fe 的含量偏小, 将导致 n 测量值偏大, 排除。

选 AB。

(3) 还使用该装置, 因此应当还是固体与蒸汽反应, 得到的目标产物是固体, 气体副产物的反应, 也已知方程式 $TiO_2 + CCl_4 \xrightarrow{\Delta} TiCl_4 + CO_2$ 。

又已知 $TiCl_4$ 与 CCl_4 分子结构相似, 与 CCl_4 互溶, 可知 $TiCl_4$ 和 CCl_4 都是液体。既然反应物之一和目标产物是液体, 那么就不是固体与蒸汽的反应, 因此反应不是在玻璃管中进行, 而是在三颈烧瓶中进行, 然后将副产物 CO_2 、未反应的反应物 CCl_4 、产物 $TiCl_4$ 依次蒸出。

现在需要组装仪器, 已经知道需要使用①三颈烧瓶、⑨Y形管、⑧插在塞子上的温度计。其中, ①三颈烧瓶是进行反应的容器, ⑨Y形管可以将气体和液体分开, 可以连在三颈烧瓶上, ⑧温度计是测量温度用的, 通常连在三颈烧瓶的中间。

反应后, 要将产物 $TiCl_4$ 蒸馏出来, 在此之前想要将未反应的 CCl_4 蒸馏出来, 需要连上⑥直形冷凝管。(⑦球形冷凝管是回流用的, 不是蒸馏用的)。

直形冷凝管的出口要连上⑩牛角管。

从牛角管处收集馏出的液体需使用③吸滤瓶。

为了防止空气中的水蒸气进入，吸滤瓶的出口要连上⑤装有干燥剂的干燥管。

综上，依次还需连接⑥⑩③⑤。

再确认下没选用的装置：剩下的②锥形瓶通常是直接倾倒液体的，如果要防止外界气体进入，或带有过滤功能，只能选用③。

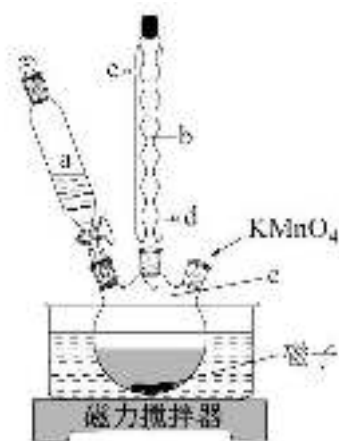
④烧杯也是敞口开放的容器，通常配置溶液用。

⑦球形冷凝管主要用于回流，而非蒸馏。

的确都可以排除。

CCl_4 是共价化合物且是分子晶体， TiCl_4 由金属和非金属构成，很可能是离子化合物且是离子晶体， TiCl_4 的沸点更高，沸点较低的 CCl_4 先馏出。

2. (2021 全国乙) 氧化石墨烯具有稳定的网状结构，在能源、材料等领域有着重要的应用前景，通过氧化剥离石墨制备氧化石墨烯的一种方法如下（装置如图所示）：



I. 将浓 H_2SO_4 、 NaNO_3 、石墨粉末在 c 中混合，置于冰水浴中，剧烈搅拌下，分批缓慢加入 KMnO_4 粉末，塞好瓶口。

II. 转至油浴中， $35\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌1小时，缓慢滴加一定量的蒸馏水。升

温至 98°C 并保持1小时。

III.转移至大烧杯中，静置冷却至室温。加入大量蒸馏水，而后滴加 H_2O_2 至悬浊液由紫色变为土黄色。

IV.离心分离，稀盐酸洗涤沉淀。

V.蒸馏水洗涤沉淀。

VI.冷冻干燥，得到土黄色的氧化石墨烯。

回答下列问题：

(1) 装置图中，仪器 a、c 的名称分别是____、____，仪器 b 的进水口是____（填字母）。

(2) 步骤I中，需分批缓慢加入 KMnO_4 粉末并使用冰水浴，原因是_____。

(3) 步骤II中的加热方式采用油浴，不使用热水浴，原因是_____。

(4) 步骤III中， H_2O_2 的作用是_____（以离子方程式表示）。

(5) 步骤IV中，洗涤是否完成，可通过检测洗出液中是否存在 SO_4^{2-} 来判断。检测的方法是_____。

(6) 步骤V可用 pH 试纸检测来判断 Cl^- 是否洗净，其理由是_____。

解析：题干介绍了氧化石墨烯具有稳定的网状结构，以及可应用于能源、材料等领域。

最后一句较重要：可通过氧化剥离石墨制备氧化石墨烯。“氧化”说明很可能发生氧化反应。“剥离”通常是机械操作，就像给水果剥皮，不涉及化学反应。“石墨”说明“氧化”“剥离”操作的原料是石墨。通过将石墨氧化制备氧化石墨烯，逻辑上很通顺。

先分析实验装置：

实验装置的主体是一个三颈烧瓶，内装有某溶液和磁子。三颈烧瓶放在盛有液体的容器里，可能是水浴或油浴加热。最下方是磁力搅拌器，用于让磁子搅拌。

三颈烧瓶左边连有分液漏斗且密封，内有溶液。中间连有球形冷

凝管,起到将蒸汽回流回烧瓶的作用。右边是加入 KMnO_4 固体的入口。

再分析实验步骤:

I.浓 H_2SO_4 和酸性条件下的 NO_3^- 都具有强氧化性,且一开始就加入了主要原料石墨粉末。题目明确是在冰水浴,表明需控制温度在 0°C 附近。剧烈搅拌并分批加入 KMnO_4 粉末,在酸性条件下也是强氧化剂。

由于是分批加入,说明这里可能就已经开始发生反应了。如果没发生反应就不必要分批加入。反应需要控制在低温下进行,说明反应剧烈或放出大量的热。

II.转入油浴并且升温至 35°C 搅拌,可能发生了后续的反应。缓慢滴加蒸馏水并升温至 98°C ,这个温度接近水的沸点,可能是要蒸出并回流某物质。

III.这一步应当是反应结束了,加入蒸馏水是为了形成溶液,滴加 H_2O_2 至悬浊液由紫色变为土黄色可能是为了把 KMnO_4 消耗完,土黄色不知道是什么。

IV.反应使用的本来就是浓硫酸,可能反应中生成了碱性杂质需要洗去,也有可能产物氧化石墨烯需要酸性环境。

V和VI两步不涉及具体反应,是常规的物理操作,根据操作可判断石墨烯不溶于水和弱酸。

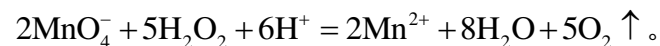
结合上述信息,分析解答各小问:

(1)实验仪器的名称是需要记忆的基础知识,a是滴液漏斗,c是三颈烧瓶。为增强回流效果,让冷凝水从靠近蒸汽入口的方向流入,即 d 口。

(2)按照前面的分析,步骤I已经发生了反应,分批缓慢加入 KMnO_4 粉末并使用冰水浴的主要原因是反应放热,防止反应过于剧烈,减少副反应的发生。

(3)由于后续要升温至 98°C ,接近水的沸点,用水浴难以控制温度,而油浴所使用的油的沸点更高,在该温度附近更容易控制温度。

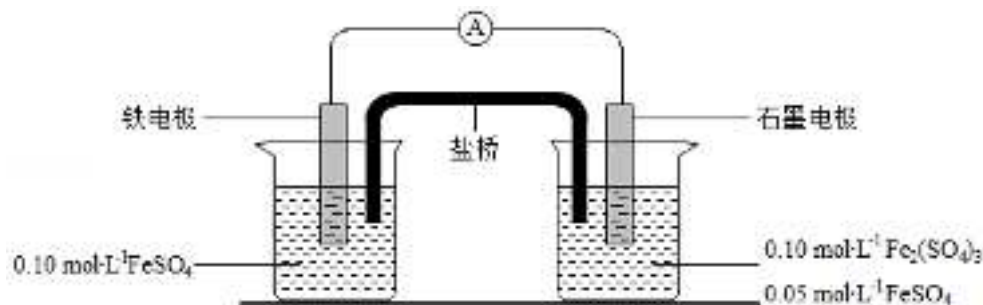
(4) 操作步骤中明确滴加 H_2O_2 至悬浊液由紫色变为土黄色, 可知 H_2O_2 的作用是将过量的高锰酸钾消耗掉。 KMnO_4 被还原为 Mn^{2+} , 氧化产物为 O_2 , 利用化合价守恒和物质守恒, 配平离子方程式为:



(5) 检测 SO_4^{2-} 的常用方法是使用 Ba^{2+} 与之反应生成 BaSO_4 沉淀。由于使用的是盐酸洗涤, 为了不引入其他离子, 因此方法为: 取少量洗出液, 滴加 BaCl_2 溶液, 若不产生白色沉淀, 则说明不存在 SO_4^{2-} 。

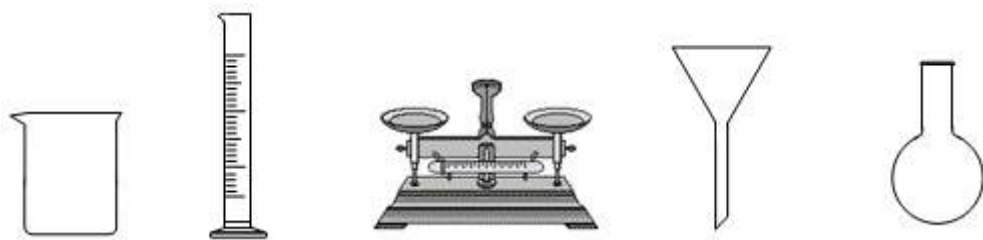
(6) 由于第IV步用稀盐酸洗涤, 未引入新的离子, 因此存在电荷平衡 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$ 。若溶液显中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, $c(\text{Cl}^-)$ 近似等于 0, 表面 Cl^- 已经洗净。

3. (2020 全国I) 为验证不同化合价铁的氧化还原能力, 利用下列电池装置进行实验。



回答下列问题:

(1) 由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体配制 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液, 需要的仪器有药匙、玻璃棒、____ (从下列图中选择, 写出名称)。



(2) 电池装置中, 盐桥连接两电极电解质溶液。盐桥中阴、阳离子不与溶液中的物质发生化学反应, 并且电迁移率 (u^∞) 应尽可能地

相近。根据下表数据，盐桥中应选择_____作为电解质。

阳离子	$u^{\infty} \times 10^8 /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)	阴离子	$u^{\infty} \times 10^8 /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)
Li^+	4.07	HCO_3^-	4.61
Na^+	5.19	NO_3^-	7.40
Ca^{2+}	6.59	Cl^-	7.91
K^+	7.62	SO_4^{2-}	8.27

(3) 电流表显示电子由铁电极流向石墨电极。可知，盐桥中的阳离子进入_____电极溶液中。

(4) 电池反应一段时间后，测得铁电极溶液中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 增加了 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。石墨电极上未见 Fe 析出。可知，石墨电极溶液中 $c(\text{Fe}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(5) 根据(3)、(4)实验结果，可知石墨电极的电极反应式为_____，铁电极反应式为_____。因此，验证了 Fe^{2+} 氧化性小于_____，还原性小于_____。

(6) 实验前需要对铁电极表面活化。在 FeSO_4 溶液中加入几滴 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，将铁电极浸泡一段时间，铁电极表面被刻蚀活化。检验活化反应完成的方法是_____。

解析：本题的实验是关于原电池反应和氧化还原反应。原电池反应实质上是氧化反应和还原反应在不同位置发生的氧化还原反应。

题图中，左边是插入 FeSO_4 的铁电极，右边是插入 FeSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 混合溶液的石墨电极。

如果对 Fe 的化学性质熟悉，可直接判断出原电池反应的总反应为 Fe^{3+} 与 Fe 的归中反应： $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$ 。若不够了解，也不影响解答。

逐个分析解答各问：

(1) 用固体配置溶液，需要称量固体的质量、液体的体积，用到量筒和托盘天平。

溶解需要在烧杯中进行，不能直接用量筒溶解，也不能用球形烧

瓶溶解，所以还需要烧杯。

漏斗主要用于过滤，溶解时一般不需要。

综上，填烧杯、量筒、托盘天平。

(2) 题目已经明确了作为盐桥的离子的要求：

- 1、盐桥中阴、阳离子不与溶液中的物质发生化学反应；
- 2、电迁移率 (u^∞) 应尽可能地相近。

溶液和电极的主要化学成分是 Fe^{3+} ， Fe^{2+} ， SO_4^{2-} 。

表格提供的离子当中， Ca^{2+} 会与 SO_4^{2-} 生成溶解度很小的 CaSO_4 析出，故排除。 HCO_3^- 会与 Fe^{3+} 发生强烈的双水解，故排除。 NO_3^- 在酸性条件下具有氧化性，会将 Fe^{2+} 氧化，故排除。可选用的离子有： Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。

根据电迁移率应尽可能地相近的原则，（即使不知道什么叫电迁移率，总之令数字要尽可能相近即可）， SO_4^{2-} 的电迁移率为 8.27，非常大，没有阳离子的与之相近，因此阴离子选择 Cl^- 。相应的，阳离子中电迁移率与之最接近的是电迁移率为 7.62 的 K^+ 。

因此选择 KCl 作为电解质。

(3) 电表表示外接电路，带负电的电子由铁电极流向石墨电极。为了保证左右两侧溶液都为电中性，原电池内部（经过盐桥）应为带正电阳离子从铁电极的溶液进入石墨电极的溶液。

(4) 根据第 (3) 问电子由铁电极流向石墨电极可知：

石墨电极发生的是得到电子的还原反应： $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ；

铁电极发生的是失去电子的氧化反应： $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 。

若铁电极中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 增加了 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，根据铁电极的氧化反应可知：铁电极给出了 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 电子。则阳极得到了 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 电子。根据石墨电极的还原反应可知： $c(\text{Fe}^{2+})$ 的浓度增加了 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，加上原有的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，现为 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(5) 经上述分析已得出: 石墨电极的电极反应是 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, 铁电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 。

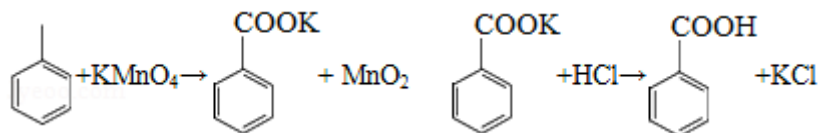
根据强氧化剂制弱氧化剂的原理(氧化剂的氧化性大于氧化产物), 由于 Fe^{3+} 的还原产物为 Fe^{2+} , 因此 Fe^{2+} 的氧化性小于 Fe^{3+} 。同理, Fe^{2+} 的氧化性大于 Fe 。

(6) 金属的活化一般是指去除金属表面覆盖的氧化物薄膜等阻碍金属与其他反应物接触的杂质, 使金属能够顺利进行反应的操作。

若铁电极被活化, 则溶液中的几滴 Fe^{3+} 会与铁电极发生归中反应: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$, 很少量的 Fe^{3+} 将很快被全部消耗。

检验 Fe^{3+} 的主要方法是使用 KSCN 。取少量溶液丙滴加 KSCN , 若溶液不显血红色, 说明无配合物 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 产生, 表明 Fe^{3+} 全都被还原, 即可证明活化反应完成。

4. (2020 全国II) 苯甲酸可用作食品防腐剂。实验室可通过甲苯氧化制苯甲酸, 其反应原理简示如下:



名称	相对分子质量	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	溶解性
甲苯	92	-95	110.6	0.867	不溶于水, 易溶于乙醇
苯甲酸	122	122.4 (100 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始升华)	248	-	微溶于冷水, 易溶于乙醇、热水

实验步骤:

(1) 在装有温度计、冷凝管和搅拌器的三颈烧瓶中加入1.5 mL 甲苯、100 mL 水和4.8 g (约0.03 mol) 高锰酸钾, 慢慢开启搅拌器, 并加

热回流至回流液不再出现油珠。

(2) 停止加热, 继续搅拌, 冷却片刻后, 从冷凝管上口慢慢加入适量饱和亚硫酸氢钠溶液, 并将反应混合物趁热过滤, 用少量热水洗涤滤渣。合并滤液和洗涤液, 于冰水浴中冷却, 然后用浓盐酸酸化至苯甲酸析出完全。将析出的苯甲酸过滤, 用少量冷水洗涤, 放在沸水浴上干燥。称量, 粗产品为 1.0 g。

(3) 纯度测定: 称取 0.122 g 粗产品, 配成乙醇溶液, 于 100 mL 容量瓶中定容。每次移取 25.00 mL 溶液, 用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 标准溶液滴定, 三次滴定平均消耗 21.50 mL 的 KOH 标准溶液。

回答下列问题:

(1) 根据上述实验药品的用量, 三颈烧瓶的最适宜规格为____(填标号)。

A. 100 mL B. 250 mL C. 500 mL D. 1000 mL

(2) 在反应装置中应选用____冷凝管(填“直形”或“球形”), 当回流液不再出现油珠即可判断反应已完成, 其判断理由是_____。

(3) 加入适量饱和亚硫酸氢钠溶液的目的是____; 该步骤亦可用草酸在酸性条件下处理, 请用反应的离子方程式表达其原理_____。

(4) “用少量热水洗涤滤渣”一步中滤渣的主要成分是_____。

(5) 干燥苯甲酸晶体时, 若温度过高, 可能出现的结果是_____。

(6) 本实验制备的苯甲酸的纯度为____; 据此估算本实验中苯甲酸的产率最接近于____(填标号)。

A. 70% B. 60% C. 50% D. 40%

(7) 若要得到纯度更高的苯甲酸, 可通过在水中____的方法提纯。

解析: 本题是关于有机化学的实验, 题干中涉及到两个反应:

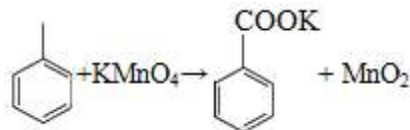
甲苯被高锰酸钾氧化为苯甲酸钾, 高锰酸钾被还原为二氧化锰。是一个氧化还原反应。

苯甲酸钾与盐酸(或氯化氢)反应, 生成苯甲酸和氯化钾。是离

子反应。

先分析实验步骤：

(1) 这一步很可能进行第一步反应：



由于甲苯的沸点为 110.6°C ，因此需要进行回流，防止甲苯被蒸发。苯甲酸的沸点为 248°C ，较高，不太用担心蒸发。

(2) NaHSO_3 具有还原性，加入饱和亚硫酸氢钠溶液的主要目的是消耗掉过量的 KMnO_4 。

趁热过滤后，主要产物苯甲酸钾仍溶解在溶液中，滤渣主要为 MnO_2 。合并滤液和洗涤液是为了减少产品的损失。

在冰水浴中冷却并用浓盐酸酸化后，苯甲酸钾变为苯甲酸，且难溶于水溶液，得到粗产品 1.0g 苯甲酸。

(3) 滴定苯甲酸的方程式为： $\text{PhCOOH} + \text{KOH} = \text{PhCOOK} + \text{H}_2\text{O}$ ，相关计算看具体问题。

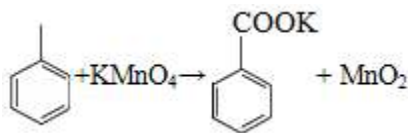
现在逐个分析解决各小问：

(1) 一般液体的体积为容器容积的 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$ ，液体总体积约 100mL ，四个烧瓶中 250mL 的较为合适，选 B。

(2) 直形冷凝管一般用于蒸馏，可以让低沸点的馏分被蒸发离开溶液。球形冷凝管一般用于回流，防止任何馏分被蒸发。本实验需要让反应物回流，因此应选用球形冷凝管。

根据加入甲苯的量 1.5mL 、表格提供甲苯的密度 $0.867\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，可求得甲苯的质量约为 $0.867 \times 1.5 \approx 1.3(\text{g})$ ，则甲苯的物质的量约为 $1.3 \div 92 \approx 0.014(\text{mol})$ 。题目已知高锰酸钾的物质的量约为 0.03mol 。

该反应的方程式为：



每个甲苯变成苯甲酸，共失去两个H（另有一个H被替换为K，不算失去），得到两个O，相当于化合价升高了 $2 \times 1 + 2 \times 2 = 6$ 。每个 KMnO_4 变为 MnO_2 ，化合价降低3。因此甲苯与 KMnO_4 的物质的量之比应为1:2。0.014 mol 甲苯与0.03 mol 高锰酸钾反应，高锰酸钾略微过量，因此甲苯先被消耗完，当回流液不再出现油珠，表明甲苯已完全被氧化，即反应已完成。

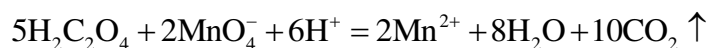
(3) NaHSO_3 是还原剂，可消耗尽过量的 KMnO_4 ，避免后续加入浓盐酸时产生有毒的氯气。

草酸也是还原剂，也能用于消耗过量的 KMnO_4 ，酸性条件下， KMnO_4 被还原为 Mn^{2+} ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 被氧化为 H_2O 和 CO_2 ，先写出反应物和产物分别为： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

草酸被氧化为 H_2O 和 CO_2 ，其中H默认为+1价，O默认为-2价，都默认不变价。C由+3价被氧化到+4价，升高1价，两个C升高2价。Mn由 KMnO_4 的+7价还原为 Mn^{2+} ，降低5价。因此 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 KMnO_4 的系数比为5:2。

电荷和多余的O用 H^+ 配平。

需注意， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是弱酸，应写为分子的形式，而不是离子。离子方程式为：



(4) 洗涤滤渣是在第一步合成苯甲酸反应之后进行的操作，第一步反应产生的不溶物只有 MnO_2 ，因此滤渣的主要成分是 MnO_2 。

(5) 根据表格中的信息可知，苯甲酸的熔点为 122.4°C ，且在 100°C 左右开始升华，因此若干燥时的温度过高，则可能出现的结果是：苯甲酸因为升华而损失。

(6) 滴定苯甲酸的方程式为: $\text{PhCOOH} + \text{KOH} = \text{PhCOOK} + \text{H}_2\text{O}$ 。

根据(3)纯度测定的数据: 三次滴定平均消耗 0.01000 mol/L 的 KOH 标准溶液的体积为 21.50 mL , 平均消耗 KOH 的物质的量为:
 $21.50 \times 10^{-3} \times 0.01000 = 0.2150 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$ 。

根据方程式, 消耗的 PhCOOH 的物质的量也为 $0.2150 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。苯甲酸的相对质量为 $12 \times 7 + 1 \times 6 + 16 \times 2 = 122$, 每个容量瓶中苯甲酸质量为:
 $0.2150 \times 10^{-3} \times 122 = 26.23 \times 10^{-3} \text{ (g)}$ 。

每个容量瓶中含有的样品量为称取的粗产品量的 $\frac{25}{100} = \frac{1}{4}$, 对应的粗产品的质量 $0.122 \times \frac{1}{4} = 0.0305 \text{ g}$ 。

所以本实验制备的苯甲酸的纯度为 $26.23 \times 10^{-3} \div 0.0305 = \underline{86.0\%}$ 。(注意有效数字为三位)

题目已知粗产品的总质量为 1.0 g , 苯甲酸的总的物质的产量为 $1.0 \times 0.86 \div 122 \approx 0.007 \text{ (mol)}$ 。

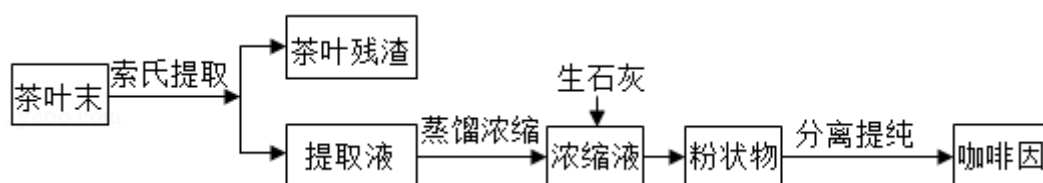
之前在求解第(2)问时求得甲苯的物质的量约为 0.014 mol 。

产率约为 $0.007 \div 0.014 = 50\%$ 。

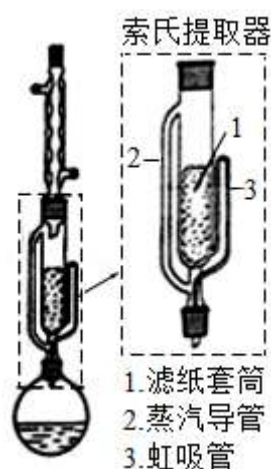
选 C。

(7) 得到高纯度晶体的主要方法为重结晶, 即: 先升高温度增大溶质的溶解度, 尽可能多地溶解达到接近饱和溶液。再缓慢降温令溶解度降低, 从而使溶质缓慢结晶, 得到高纯度的晶体。

5. (2019 全国II) 咖啡因是一种生物碱(易溶于水及乙醇, 熔点 234.5°C , 100°C 以上开始升华), 有兴奋大脑神经和利尿等作用。茶叶中含咖啡因约 $1\% \sim 5\%$ 、单宁酸(K_a 约为 10^{-6} , 易溶于水及乙醇)约 $3\% \sim 10\%$, 还含有色素、纤维素等。实验室从茶叶中提取咖啡因的流程如图所示。



索氏提取装置如图所示。实验时烧瓶中溶剂受热蒸发，蒸汽沿蒸汽导管 2 上升至球形冷凝管，冷凝后滴入滤纸套筒 1 中，与茶叶末接触，进行萃取。萃取液液面达到虹吸管 3 顶端时，经虹吸管 3 返回烧瓶，从而实现对茶叶末的连续萃取。回答下列问题：



(1) 实验时需将茶叶研细，放入滤纸套筒 1 中，研细的目的是_____。圆底烧瓶中加入 95% 乙醇为溶剂，加热前还要加几粒_____。

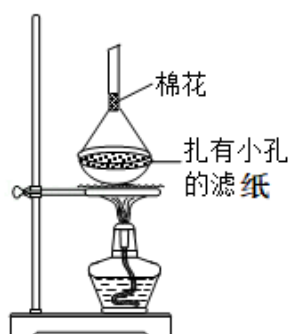
(2) 提取过程不可选用明火直接加热，原因是_____。与常规的萃取相比，采用索氏提取器的优点是_____。

(3) 提取液需经“蒸馏浓缩”除去大部分溶剂。与水相比，乙醇作为萃取剂的优点是_____。“蒸馏浓缩”需选用的仪器除了圆底烧瓶、蒸馏头、温度计、接收管之外，还有_____（填标号）。

A. 直形冷凝管 B. 球形冷凝管 C. 接收瓶 D. 烧杯

(4) 浓缩液加生石灰的作用是中和和吸收_____。

(5) 可采用如图所示的简易装置分离提纯咖啡因。将粉状物放入蒸发皿中并小火加热，咖啡因在扎有小孔的滤纸上凝结，该分离提纯方法的名称是_____。



解析：已知咖啡因是一种碱，因此具有碱的基本性质。咖啡因易溶于水及乙醇，可以用水或乙醇溶解。其熔点是 234.5°C ，很高，但在 100°C 以上开始升华，因此固体在溶解前会先升华。

单宁酸根据名字判断应该是一种酸， K_a 约为 10^{-6} ，酸性较弱，也易溶于水及乙醇，可用水或乙醇溶解。

先分析从茶叶中提取咖啡因的流程图。

第 1 步索氏提取没学过，好在后面紧接着就有信息，先学习了解下。具体原理大致为：加热最下方的烧瓶令溶剂蒸发。蒸汽沿左边的蒸汽导管 2 上升到最上方的球形冷凝管里，冷凝后滴入滤纸套筒 1 中。在滤纸套筒中溶剂与茶叶末接触，将可溶性成分溶解。

随着进入滤纸套筒 1 的溶剂增多液面升高，达到最右边虹吸管 3 顶端的高度时，逸出的溶剂带着溶解在其中的溶质从虹吸管 3 绕回烧瓶。

接下来溶剂继续从烧瓶中被蒸发，从左边的蒸汽导管 2 上升再冷凝进入滤纸套筒 1，而溶质就留在最下方的烧瓶里了。如此一来，溶剂可以反复循环，直到将滤纸套筒 1 中的溶质都带到烧瓶里。

第 1 步，分别得到固体的茶叶残渣和提取液。

第 2 步，对提取液进行蒸馏浓缩，除去溶剂。

第 3 步，在浓缩液中加入生石灰，生石灰为碱，可以与酸反应，很可能与单宁酸反应生成盐。生石灰还是一种干燥剂可以与水反应。

第 4 步，分离提纯得到咖啡因，没有关于具体方法的信息。

结合上述信息，逐个分析解决各小问：

(1) 将固体研细可增大固体的接触面积，加快溶质溶解，提高提取率。加热有机溶剂时一般需要加入沸石，以防止暴沸。

(2) 乙醇易挥发，且索氏提取的过程中产生了乙醇蒸汽，用明火有燃爆的危险。

索氏提取器循环利用溶剂，消耗的溶剂量较少，并且可持续长时间萃取，提取率更高。

(3) 乙醇比水的沸点低，更容易蒸发除去。蒸馏浓缩由于要将液体蒸出去需选用 A 直形冷凝管。在需将蒸汽流回原烧瓶时选用 B 球形冷凝管。收集易挥发的乙醇一般用 C 接收管而不是敞口的 D 烧杯。选择 AC。

(4) 生石灰是碱，可中和酸性的单宁酸。生石灰还可吸收水分。

(5) 粉状物的主要成分是咖啡因、单宁酸盐、熟石灰(氢氧化钙)。有加热装置，并且咖啡因在高处的滤纸上凝结，有些类似于蒸馏。结合题干中咖啡在 100 °C 以上开始升华，该提纯方法应当就是升华。

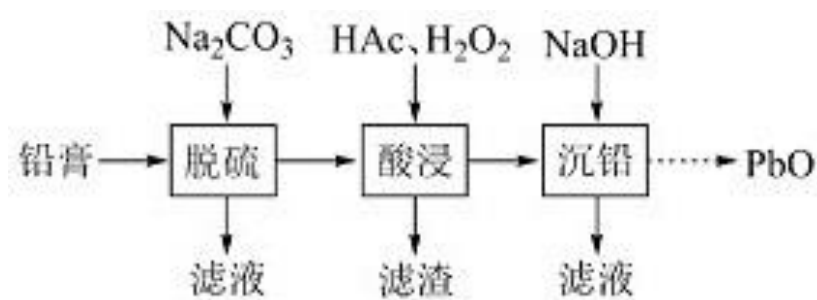
第十七章 化学工程与工艺

关于化学工程与工艺的题目与化学实验题有很多共同点，都与对化学理论的实践应用有关，都可能涉及到元素的性质和反应、化学反应原理、电化学、有机化学等方面的知识，需要较强的分析推理能力和梳理复杂情况的能力。

解答化学工程与工艺的题目思路也与化学实验题相仿：先初步梳理整个工艺流程，厘清每一步的原料、试剂、产物、可能发生的变化；然后再根据初步得到的结论，具体分析解答各小问。。对于难以直接判断的步骤，可以结合前后步骤的信息推断，也可以先留白，根据其他条件分析。

化学工程与工艺的题目经常会考察元素化合价的变化、酸碱度对弱酸盐和弱碱盐的影响、酸碱度对溶解度的影响等方面，有时也涉及试剂的回收利用等绿色化学理念。

1.(2022 全国乙)废旧铅蓄电池的铅膏中主要含有 PbSO_4 、 PbO_2 、 PbO 和 Pb ，还有少量 Ba 、 Fe 、 Al 的盐或氧化物等。为了保护环境、充分利用铅资源，通过下图流程实现铅的回收。



一些难溶电解质的溶度积常数如下表：

难溶电解质	PbSO_4	PbCO_3	BaSO_4	BaCO_3
K_{sp}	2.5×10^{-8}	7.4×10^{-14}	1.1×10^{-10}	2.6×10^{-9}

一定条件下，一些金属氢氧化物沉淀时的 pH 如下表：

金属氢氧化物	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
开始沉淀的 pH	2.3	6.8	3.5	7.2
完全沉淀的 pH	3.2	8.3	4.6	9.1

回答下列问题:

(1) 在“脱硫”中 PbSO_4 转化反应的离子方程式为_____, 用沉淀溶解平衡原理解释选择 Na_2CO_3 的原因_____。

(2) 在“脱硫”中, 加入 Na_2CO_3 不能使铅膏中 BaSO_4 完全转化, 原因是_____。

(3) 在“酸浸”中, 除加入醋酸 (HAc), 还要加入 H_2O_2 。

(i) 能被 H_2O_2 氧化的离子是_____;

(ii) H_2O_2 促进了金属 Pb 在醋酸中转化为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 其化学方程式为_____;

(iii) H_2O_2 也能使 PbO_2 转化为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, H_2O_2 的作用是_____。

(4) “酸浸”后溶液的 pH 约为 4.9, 滤渣的主要成分是_____。

(5) 沉铅的滤液中, 金属离子有_____。

解析: 已知铅膏中主要含有 PbSO_4 、 PbO_2 、 PbO 和 Pb 。还有少量 Ba 、 Fe 、 Al 的盐或氧化物等, 可能是 BaO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 等。

工艺流程的目的是实现铅的回收, 也就是从 PbSO_4 、 PbO_2 、 PbO 、 Pb 、 BaO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 当中提取 Pb 元素。

观察工艺流程, 原料是铅膏, 也就是上述混合物。

第一步“脱硫”, 根据名称判断这一步主要脱去硫元素。加入 Na_2CO_3 , 除去滤液, 那么进入下一步的是固体。 PbSO_4 、 PbO_2 、 PbO 、 Pb 、 BaO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 当中, 没有溶于 Na_2CO_3 的, 这一步可能主要是除去硫元素。

第二步“酸浸”, 根据名称判断这一步是用酸浸泡。加入 HAc 、 H_2O_2 ,

除去滤渣,那么进入下一步的是溶液。 HAc 是酸, H_2O_2 通常是氧化剂,也有还原性。这一步可能可以溶解掉所有的金属氧化物,并把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。 PbSO_4 和 Pb 不知道能否溶解,但是由于目的是提取 Pb 元素,很可能是能溶解的。

第三步“沉铅”,根据名称判断这一步是把铅沉淀出来。加入 NaOH ,除去滤液,得到的是 PbO 。根据这一步可以反推出:上一步可能所有 Pb 都被氧化或者还原成+2价。

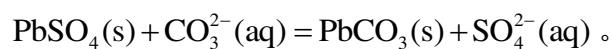
题目还给出了一些难溶电解质的溶度积常数和一些金属氢氧化物沉淀时的 pH 。

根据第一张表可知 PbSO_4 、 PbCO_3 、 BaSO_4 、 BaCO_3 都难溶。且 PbCO_3 的溶度积远小于 PbSO_4 ,根据沉淀溶解平衡, Na_2CO_3 可将 PbSO_4 转化为 PbCO_3 、

根据第二张表可知,只要酸性不是太强, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 都会沉淀。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 在碱性条件下才会沉淀。由于 H_2O_2 可以将把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,因此不需要考虑 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。

根据上述信息,逐个分析解答各小问:

(1)“脱硫”中加入的是 Na_2CO_3 ,根据 PbSO_4 和 PbCO_3 的溶度积常数可知 Na_2CO_3 可将 PbSO_4 转化为溶解度更小的 PbCO_3 ,离子方程式为:



原因是该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 3.4 \times 10^5 > 10^5$, 可以认为反

应完全。

PbSO_4 转化反应的离子方程式为,用沉淀溶解平衡原理解释选择 Na_2CO_3 的原因。

(2) 反应 $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数

$$K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 0.04 < 10^5, \text{ 该反应进行的程度很小。}$$

(3)(i) 铅膏所含的离子中, 可被 H_2O_2 氧化的是 Fe^{2+} ;

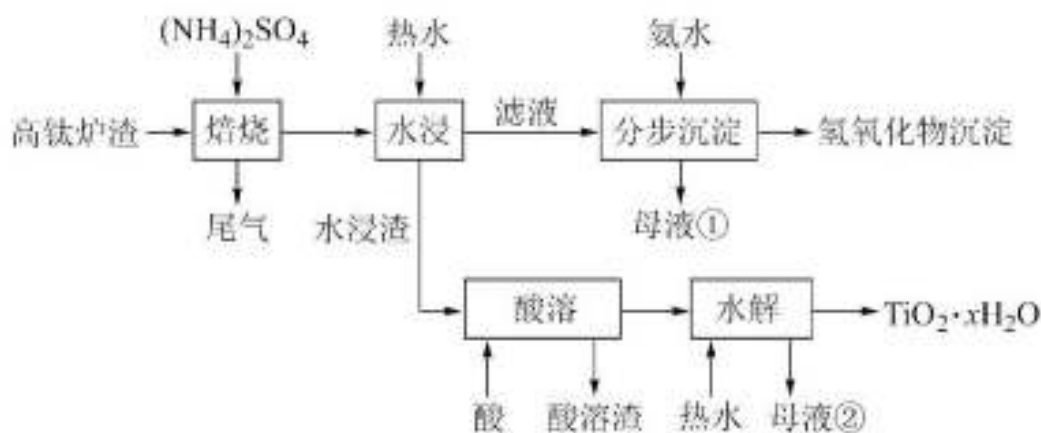
(ii) H_2O_2 促进了金属 Pb 在醋酸中转化为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 表明 H_2O_2 将 Pb 氧化为 +2 价, 且形成了络合物 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 反应物和产物分别为:
 $\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HAc} \rightarrow \text{Pb}(\text{Ac})_2 + \text{H}_2\text{O}$, 根据化合价升降和元素守恒配平:
 $\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HAc} = \text{Pb}(\text{Ac})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。没有气体和沉淀生成, 不需要加箭头。

(iii) PbO_2 中的 Pb 是 +4 价, 降低为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 中的 +2 价, H_2O_2 的作用是还原剂。

(4) “酸浸”后溶液的 pH 约为 4.9, 根据第二章表格中的数据, 该 pH 下 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 因此滤渣的主要成分是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

(5) 沉铅的滤液中, 金属离子有第一步加入的 Na_2CO_3 中的 Na^+ 。另外, Ba^{2+} 有一部分以 BaCO_3 的形式存在, 也可溶解在酸中, 因此滤液中也含 Ba^{2+} 。综上, 金属离子有 Ba^{2+} 、 Na^+ 。

2.(2021 全国乙)磁选后的炼铁高钛炉渣, 主要成分有 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 以及少量的 Fe_2O_3 。为节约和充分利用资源, 通过如下工艺流程可回收钛、铝、铁等。



该工艺条件下, 有关金属离子开始沉淀和沉淀完全的 pH 见下表

金属离子	Fe^{3+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
开始沉淀的 pH	2.2	3.5	9.5	12.4
沉淀完全的 ($c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) pH	3.2	4.7	11.1	13.8

回答下列问题:

(1) “焙烧”中, TiO_2 、 SiO_2 几乎不发生反应, Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 转化为相应的硫酸盐, 写出 Al_2O_3 转化为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 的化学方程式_____。

(2) “水浸”后“滤液”的 pH 约为 2.0, 在“分步沉淀”时用氨水逐步调节 pH 至 11.6, 依次析出的金属离子是_____。

(3) “母液①”中 Mg^{2+} 浓度为_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4) “水浸渣”在 160°C “酸溶”最适合的酸是。“酸溶渣”的成分是_____、_____。

(5) “酸溶”后, 将溶液适当稀释并加热, TiO^{2+} 水解析出 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 该反应的离子方程式是_____。

(6) 将“母液①”和“母液②”混合, 吸收尾气, 经处理得_____, 循环利用。

解析: 本题考察化工工艺, 已知高钛炉渣的主要成分有 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 以及少量的 Fe_2O_3 , 给出的工艺流程可回收 Ti、Al、Fe。先观察分析流程图:

首先, 将高钛炉渣与硫酸铵共同“焙烧”, 释放出尾气, 剩余的物体用热水进行“水浸”。硫酸铵的 NH_4^+ 可看作 $\text{NH}_3 + \text{H}^+$, H^+ 将金属氧化物溶解, 生成的尾气很可能是 NH_3 和 H_2O 。

由于 SiO_2 不溶于酸, 因此水浸渣很可能含 SiO_2 , 其他金属都变成硫酸盐。但水浸渣最后水解得到了 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 说明 TiO_2 也没有与硫酸铵反应。

再看上面的绿叶, 用氨水分步沉淀得到母液①和氢氧化物沉淀。题目给出了各阳离子开始沉淀和完全沉淀的 pH, 这一步应该就是分

步沉淀出各需要的氢氧化物。

逐个分析解决各小问:

(1) 题目明确了“焙烧”中 TiO_2 、 SiO_2 几乎不发生反应, Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 转化为相应的硫酸盐, 前面的推测正确。 Al_2O_3 转化为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 没有发生氧化还原反应, 反应主要是 NH_4^+ 中的 H^+ 与 Al_2O_3 中的 O 结合生成 H_2O , 先写出各物质, 再用元素守恒配平:



先配平左右各只出现一次的 Al 元素:



再配平左右各只出现一次的 S 元素:



再配平只剩一个物质未配平的 N 元素:



再配平只剩一个物质未配平的 H 元素 (或不属于硫酸根的 O 元素): $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_3$

最后由于反应物中没有气体, 给产物中的气体加上气体符号



(2) 由于 TiO_2 、 SiO_2 几乎不发生反应, 而 CaSO_4 溶解度很小, 因此“水浸”后“滤液”中的离子主要有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 。“滤液”的 pH 约为 2.0, 根据表中数据, 此时所有离子都还没有开始沉淀。

当 pH 增大到 2.2, Fe^{3+} 先开始沉淀, pH 增大到 3.2 时 Fe^{3+} 沉淀完全, 其他离子还没开始沉淀。

当 pH 增大到 3.5, Al^{3+} 开始沉淀, pH 增大到 4.7 时 Al^{3+} 沉淀完全, 其他离子还没开始沉淀。

当 pH 增大到 9.5, Mg^{2+} 开始沉淀, pH 增大到 11.1 时 Mg^{2+} 沉淀完全, 直到 pH 增大至 11.6, 最后还剩下 Ca^{2+} , 仍没开始沉淀。

综上, 依次析出的金属离子是 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 。

(3) 现在只知道母液①的 pH 为 11.6, 要求 Mg^{2+} 的浓度。除此以外的数据还有表格中当 pH=11.1 时, $c(\text{Mg}^{2+})=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可以考虑使用溶度积常数。

对于反应 $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$

当 pH=11.1 时, $c(\text{H}^{+})=10^{-11.1}$, 则 $c(\text{OH}^{-})=10^{-14} \div 10^{-11.1}=10^{-2.9}$, 可得 $K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)=c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^{-})=1.0 \times 10^{-5} \times (10^{-2.9})^2=10^{-10.8}$ 。

母液①的 pH 为 11.6, 即 $c(\text{H}^{+})=10^{-11.6}$, $c(\text{OH}^{-})=10^{-14} \div 10^{-11.6}=10^{-2.4}$, 代入刚刚求得的溶度积常数: $c(\text{Mg}^{2+}) \times (10^{-2.4})^2=10^{-10.8}$, 解得: $c(\text{Mg}^{2+})=10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4) 使用新的试剂时, 一般应尽量不要引入新的离子。酸主要引入阴离子。根据第(1)问, “焙烧”中 TiO_2 、 SiO_2 几乎不发生反应, 这两种物质都不引入阴离子。“焙烧”生成的 CaSO_4 溶解度较小, 也属于“水浸渣”。并且“焙烧”使用的是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 有各种可能混入 SO_4^{2-} , 且只有这一种阴离子, 因此最适合的酸是硫酸。

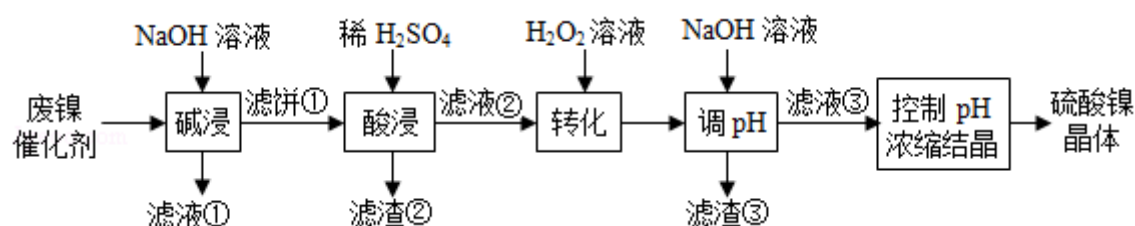
“水浸渣”的主要成分为 TiO_2 、 SiO_2 、 CaSO_4 。其中 SiO_2 不与酸反应仍不溶解, CaSO_4 也不与酸反应也不溶解。根据后续步骤可知, TiO_2 溶解, 再水解析出 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。综上, “酸溶渣”的成分是 SiO_2 、 CaSO_4 。

(5) 根据题目可知, 溶液中的 TiO^{2+} 析出成为 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。根据分子式可知 Ti 的化合价没有改变, 因此这只是普通的沉淀反应。从 TiO^{2+} 生成 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 需要加入 H_2O 和 -2 价的 O。其中, H_2O 是现成的, -2 价的 O 只能从 H_2O 中获得。由于上一步为“酸溶”且未加入碱, 因此只能由 H_2O 失去 H^{+} 提供 O, 而不是由 2OH^{-} 形成 H_2O 提供 O。将各物质配平得: $\text{TiO}^{+} + (x+1)\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{H}^{+}$

(6) 根据第(1)问的方程式, 尾气主要为 H_2O 和 NH_3 。母液①是用氨水将滤液分步沉淀得到, 主要成分的主要成分是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

母液②是将酸溶液水解析出 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 后得到, 主要成分是硫酸。 H_2O 、 NH_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 H_2SO_4 混合后的主要成分应当为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

3. (2020 全国III) 某油脂厂废弃的油脂加氢镍催化剂主要含金属 Ni、Al、Fe 及其氧化物, 还有少量其他不溶性物质。采用如图工艺流程回收其中的镍制备硫酸镍晶体 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):



溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀的 pH 如下表所示:

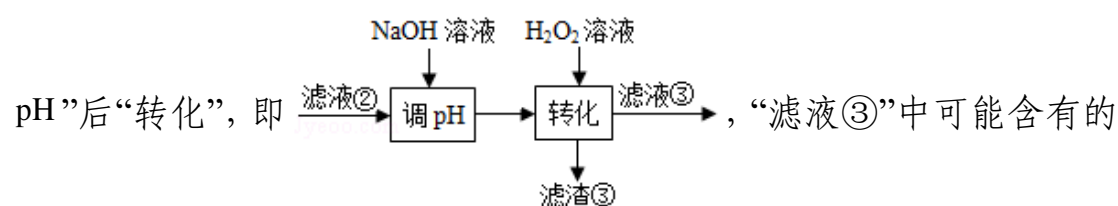
金属离子	Ni^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
开始沉淀时 ($c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 pH	7.2	3.7	2.2	7.5
沉淀完全时 ($c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 pH	8.7	4.7	3.2	9.0

回答下列问题:

(1) “碱浸”中 NaOH 的两个作用分别是____。为回收金属, 用稀硫酸将“滤液①”调为中性, 生成沉淀。写出该反应的离子方程式_____。

(2) “滤液②”中含有的金属离子是_____。

(3) “转化”中可替代 H_2O_2 的物质是_____。若工艺流程改为先“调 pH”后“转化”, 即_____。



杂质离子为_____。

(4) 利用上述表格数据, 计算 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 $K_{sp} = \underline{\hspace{2cm}}$ (列出计算式)。如果“转化”后的溶液中 Ni^{2+} 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则“调 pH”应控制的 pH 范围是_____。

(5) 硫酸镍在强碱溶液中用 NaClO 氧化, 可沉淀出能用作镍镉电池正极材料的 NiOOH 。写出该反应的离子方程式_____。

(6) 将分离出硫酸镍晶体后的母液收集、循环使用, 其意义是_____。

解析: 本题主要过程为通过调节溶液的酸碱性逐个去除杂质, 可根据各步骤进入下一步骤的是溶液还是固体, 从而大致判断各步骤中发生的变化。

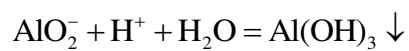
根据题干可知, 废镍催化剂中主要含有 Ni、Al、Fe 及其氧化物 Al_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 (Fe_2O_3 可看作 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), Ni 的化合物高中未深入学习, 根据题目给出硫酸镍的分子式 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 可猜测 Ni^{2+} 应为其主要离子状态。

逐个分析解答各小问。

(1) “碱浸”为第一个步骤, 该步骤的滤饼进入下一步, 滤液被抛弃, 因此杂质应当在滤液中。根据废镍催化剂的主要成分可知, NaOH 主要用于溶解并分离铝及其氧化物。

但题目明确是“两个作用”, 仔细阅读主题干可发现, 该废镍催化剂为“油脂加氢镍催化剂”, 因此还混有油脂, NaOH 可催化油脂(甘油三酯)水解, 并且与脂肪酸生成脂肪酸钠, 促使其溶解在溶液中被分离, 因此另一个作用为除去油脂。

滤液①的主要成分为铝和氧化铝溶于碱的产物, 即偏铝酸钠 NaAlO_2 , 加酸产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 离子方程式为:



(2) 第二步“酸浸”进入下一步的为滤液, Ni 应当以 Ni^{2+} 的形式存在于滤液中。此外, Fe、FeO、 Fe_2O_3 也易溶于酸, 因此滤液中主要的金属离子有 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 。

(3) 第三步“转化”加入的 H_2O_2 是氧化剂, 主要作用是将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 且不产生杂质。应使用合适的氧化剂代替。由于 Fe^{2+} 的还原性较强, 较容易被氧化为 Fe^{3+} , 为了不引入新的杂质, 也可以使用氧气或空气代替。

根据表格中的数据, Fe^{3+} 开始沉淀和完全沉淀的 pH 与 Ni^{2+} 相差很大, 因此可以实现令 Fe^{3+} 全部沉淀而 Ni^{2+} 不发生沉淀。

若将顺序调整为先“调 pH”后“转化”, 则溶液中还有 Fe^{2+} , 与 Ni^{2+} 沉淀的 pH 很接近, 仍留在滤液中。在经过氧化变为 Fe^{3+} , 因此“滤液③”的杂质离子为 Fe^{3+} 。

(4) 先写出 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶解平衡常数的计算式: $K_{sp} = c(\text{Ni}^{2+})c^2(\text{OH}^-)$

一般选取沉淀完全时的数据用于求解溶解平衡常数较为可靠, 此时 $c(\text{Ni}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c^2(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-8.7}} = 10^{-5.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此:

$$K_{sp} = c(\text{Ni}^{2+})c^2(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-8.7}}\right)^2 = 10^{-15.6} (\text{mol/L})^3。$$

若使用开始沉淀时的数据:

$$K_{sp} = c(\text{Ni}^{2+})c^2(\text{OH}^-) = 10^{-2} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-7.2}}\right)^2 = 10^{-15.6} (\text{mol/L})^3。结果相同。$$

若“转化”后溶液中 Ni^{2+} 的浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据溶解平衡常数可求得此时的 pH: $1.0 \times c^2(\text{OH}^-) = 10^{-15.6}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-7.8}$, $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-7.8}} = 10^{-6.2} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $\text{pH} = 6.2$ 。

但题目所求的为 pH 的范围, 此小问也不严谨, 可理解为 Ni^{2+} 的浓度不小于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此溶液只要酸性强于 $\text{pH} = 6.2$ 都可以, 即 pH 小于 6.2 都可以。

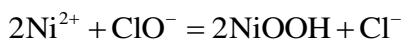
但考虑到 Fe^{3+} 完全沉淀的 pH 为 3.2, 为确保 Fe^{3+} 完全分离, pH 应大于 3.2。综上, 应控制 pH 的范围为 3.2 ~ 6.2。

(5) 根据已知条件可知, NaClO 是氧化剂, 其还原产物一般为 Cl^- , 强碱溶液中有大量 OH^- , NiSO_4 被氧化为 NiOOH 。

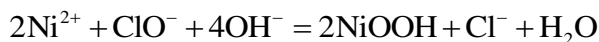
该反应的反应物为 Ni^{2+} 、 ClO^- 、 OH^- , 产物为 NiOOH 、 Cl^- , 可能有 H_2O 。

Ni 由 +2 价升高为 +3 价, 升高 1 价。 Cl 由 +1 价降低为 -1 价, 降低 2

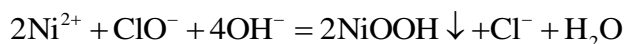
价，因此 Ni^{2+} 与 ClO^- 的系数比为 2:1:



不平衡的电荷以及 H 和 O 用 OH^- 和 H_2O 补齐:



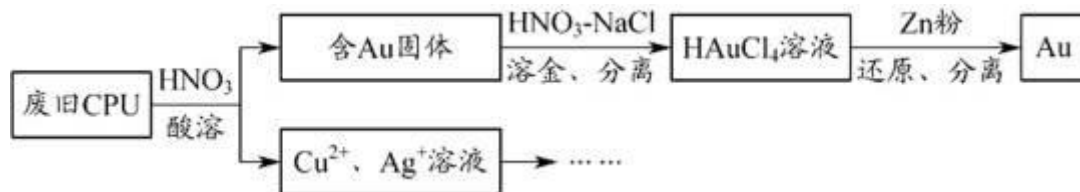
需注意题目明确“沉淀出” NiOOH ，需添加沉淀符号，方程式为:



(6) 母液中可能还溶解有部分 Ni^{2+} ，收集并循环使用可防止直接将未分离的 Ni 直接损失掉，在后续提取中继续提取。

理论上溶液中一定会溶解一定的镍，不会完全析出。循环使用母液可视作镍的饱和溶液，在溶解处理新的废镍催化剂时，也可防止新的原料中有更多镍因为溶解而损失，综上，意义都是为了提高镍的回收率。

4. (2020 北京) 用如图方法回收废旧 CPU 中的单质 Au (金)，Ag 和 Cu。



已知: ①浓硝酸不能单独将 Au 溶解。② $\text{HAuCl}_4 = \text{H}^+ + \text{AuCl}_4^-$

(1) 酸溶后经____操作，将混合物分离。

(2) 浓、稀 HNO_3 均可作酸溶试剂。溶解等量的 Cu 消耗 HNO_3 的物质的量不同，写出消耗 HNO_3 物质的量少的反应的化学方程式: _____。

(3) $\text{HNO}_3 - \text{NaCl}$ 与王水[V(浓硝酸):V(浓盐酸)=1:3]溶金原理相同。

①将溶金反应的化学方程式补充完整: _



②关于溶金的下列说法正确的是_____。

A. 用到了 HNO_3 的氧化性

B. 王水中浓盐酸的主要作用是增强溶液的酸性

C. 用浓盐酸与 NaNO_3 也可使 Au 溶解

(4) 若用 Zn 粉将溶液中的 1 mol H AuCl_4 完全还原, 则参加反应的 Zn 的物质的量是_____mol。

(5) 用适当浓度的盐酸、NaCl 溶液、氨水与铁粉, 可按照如图方法从酸溶后的的溶液中回收 Cu 和 Ag (图中标注的试剂和物质均不同)。



试剂 1 是____, 试剂 2 是_____。

解析: 题干介绍回收废旧 CPU 中的单质 Au (金), Ag 和 Cu, 说明主要考察金属的提炼和纯化。先观察分析流程图:

第 1 步: 用 HNO_3 溶解, Au 仍为固体, Cu^{2+} 和 Ag^+ 被溶解如溶液。

第 2 步: 用 HNO_3 - NaCl 溶液溶解含 Au 固体, 这一步叫做“溶金”, 得到的也为 H AuCl_4 溶液, 根据分子式判断很可能为配合物。

第 3 步: 用 Zn 粉还原、分离得到 Au 单质。

逐个分析解答各小问:

(1) 分离固体与液体的操作是过滤。

(2) HNO_3 溶解 Cu 的反应有两个, 浓 HNO_3 溶解还原产物为 NO_2 , 稀 HNO_3 的还原产物为 NO。溶解相同物质的量的 Cu, 稀 HNO_3 化合价降低得更多, 消耗的 HNO_3 较少, 反应方程式为:



(3) ①将溶金反应的化学方程式补充完整:



王水溶解金时, HNO_3 为氧化剂, 还原产物为 NO, N 降低 3 价。

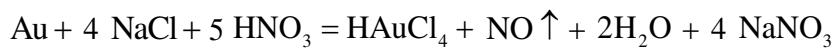
Au 由 0 升高到 +3 价, Au 与作为氧化剂的 HNO_3 的系数比为 1:1。



还需要 4 个 NaCl 提供 Cl, 并生成 4 个 NaNO_3 , 又消耗 4 个 HNO_3 :



5 个 HNO_3 还有 5 个 H, 其中 1 个给 HAuCl_4 , 其余 4 个 H 构成 2 个 H_2O :



最后确认一下各原子数量是否守恒。没问题。

②逐个分析判断各选项:

选项 A, 溶金时主要使用硝酸的氧化性与盐酸的配位作用。正确, 备选。

选项 B, 浓盐酸主要由氯离子与金离子配位, 增强其反应能力, 用氯化钠也可以。错误, 排除。

选项 C, 根据溶解的原理, 只需要有较高浓度的 H^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 即可。正确, 备选。

综上, 选 AC。

(4) 1 mol HAuCl_4 中含 1 mol H^+ 和 1 mol +3 价 Au 若被 Zn 还原, 则共可得到 4 mol 电子。每个 Zn 可失去 2 个电子, 因此共需要 2 mol Zn。

(5) 本小问继续提纯含有 Cu^{2+} 和 Ag^+ 的溶液, 可选用的试剂有盐酸、NaCl 溶液、氨水与铁粉。这些实际中, 盐酸和 NaCl 溶液中的 Cl^- 可将 Ag^+ 沉淀。

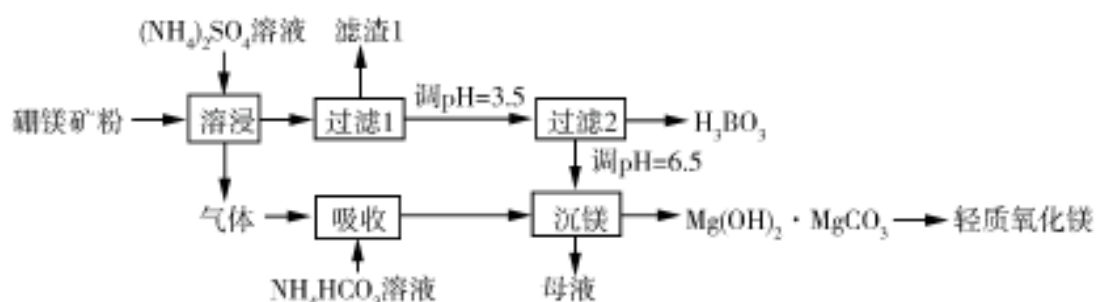
根据各步骤最后的结果, 上面一行得到 Cu, 下面一行得到 Ag。所用试剂。

先看上面一行, 应当为溶解在溶液中的 Cu^{2+} , 使用过量 Fe 粉将其置换。由于 Fe 粉还会与酸反应, 因此试剂 1 是 NaCl 溶液。

为将过量 Fe 粉与置换出来的 Cu 分离, 可使用盐酸将 Fe 粉消耗尽, 因此试剂 2 是 盐酸。

再下面一行（虽然题目没问），物质 3 应为沉淀出的 AgCl ，加入试剂 3 后得到银氨溶液，因此试剂 3 应为氨水。

5.（2019 山东）硼酸（ H_3BO_3 ）是一种重要的化工原料，广泛应用于玻璃、医药、肥料等工艺。一种以硼镁矿（含 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 及少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 ）为原料生产硼酸及轻质氧化镁的工艺流程如下：



回答下列问题：

（1）在 95°C “溶浸”硼镁矿粉，产生的气体在“吸收”中反应的化学方程式为_____。

（2）“滤渣 1”的主要成分有_____。为检验“过滤 1”后的滤液中是否含有 Fe^{3+} 离子，可选用的化学试剂是_____。

（3）根据 H_3BO_3 的解离反应： $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}(\text{OH})_4^-$ $K_a = 5.81 \times 10^{-10}$ ，可判断 H_3BO_3 是_____酸；在“过滤 2”前，将溶液 pH 调节至 3.5，目的是_____。

（4）在“沉镁”中生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$ 沉淀的离子方程式为_____，母液经加热后可返回_____工序循环使用。由碱式碳酸镁制备轻质氧化镁的方法是_____。

解析：已知可用硼镁矿（含 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 及少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 ）生产 H_3BO_3 ，还能顺便生产 MgO 。并给出了生产工艺流程。

由于高中对硼的性质学习研究不多，也没有专门提到跟硼或硼酸有关的沉淀，因此如果题目没有明确或暗示，就先当作都能溶解，主要根据流程图和后续小问分析。

SiO_2 可溶于碱, 难溶于水和酸。 Fe_2O_3 可溶于酸, 难溶于水和碱。 Al_2O_3 既可溶于酸, 也可溶于碱。

现在具体分析生产工艺流程:

最左边的原料有: $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 的混合物, 前两种较多, 后两种较少。

第一步加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液溶浸。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 NH_4^+ 易水解令溶液显弱酸性, 不能溶解 SiO_2 , 也不足以溶解 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 不大好确定待分析。这一步产生了气体, 应当是 NH_3 。

这一步产生的滤液进入下一步, 且滤去了滤渣, 说明 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 留在滤液里。

下一步: 调 $\text{pH}=3.5$, 得到酸性比较强的溶液, 过滤后得到 H_3BO_3 , 很可能在该 pH 下析出了 H_3BO_3 。在该 pH 下, Mg^{2+} 仍溶解在溶液里。

下一步: 调 $\text{pH}=6.5$, 下一步叫做沉镁, 应当为将镁沉淀出来。向右的箭头得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$, 向下的箭头得到母液, 说明该 pH 下沉淀出了 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$ 。为了减少损失, 一般母液可继续循环利用。

左下方将第一步产生的气体 NH_3 与 NH_4HCO_3 混合, 用于沉镁。

整个生产工艺中, 只有过滤 1 产生的滤渣 1 是除去杂质的步骤, 再无其他除杂的步骤, 说明所有杂质几乎都在这一步被除去。

现在逐个分析解决各小问:

(1) 示意图中明确了, “吸收”中的反应物分别为“溶浸”中产生的气体与 NH_4HCO_3 。按照上面的分析, “溶浸”中产生的气体为 NH_3 。 NH_3 与 NH_4HCO_3 反应的方程式为: $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

(2) 由于使用的是弱酸性溶液, SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 都不能溶解, 因此它们是滤渣 1 的主要成分。

检验 Fe^{3+} 的典型试剂是 KSCN, 可结合生成血红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 。

(3) 根据 H_3BO_3 电离的反应方程式可知, H_3BO_3 的电离并不是直接

生成 H^+ 和阴离子, 而是类似弱碱盐于水解, 从 H_2O 中夺走 OH^- 间接产生 H^+ 。由于 B 是短周期元素, 最外层电子数为 3, 因此形成 3 个共价键以及 1 个配位键后, 不能再形成新的化学键, 因此只能从 1 个 H_2O 中夺走 1 个 OH^- 产生 1 个 H^+ , 因此是一元酸。

由于 H_3BO_3 第一步电离的 K_a 就小到接近于水的离子积常数, 因此是很弱的弱酸。综上, H_3BO_3 是一元弱酸。

根据实验操作可知, 调节 $\text{pH}=3.5$, H_3BO_3 直接离开了溶液, 说明调节 $\text{pH}=3.5$ 的目的是将 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 转化为 H_3BO_3 并从溶液中析出。

(4) “沉镁”中, 反应物为“吸收”中生成的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和溶液中的 Mg^{2+} , 产物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$ 沉淀。其中 MgCO_3 部分可由 Mg^{2+} 与 CO_3^{2-} 生成, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的 OH^- 只能来自 H_2O 的水解。且水解生成的 H^+ 会与 CO_3^{2-} 结合生成 HCO_3^- , 因此离子方程式为:



按照上述分析, 反应后母液的主要溶质有: 第一步“溶浸”加入的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后剩余的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ , 在“沉镁”中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 后剩余的 NH_4^+ , 以及极少量的 HCO_3^- 。综上, 母液的主要成分是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 可返回溶浸工序循环使用。

由金属氢氧化物、碳酸盐 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$ 制备金属氧化物 MgO 的方法一般为高温焙烧。