

2026 暑假新高三化学高考班 (解析版)

第 1 讲	物质的分类及转化	2
第 2 讲	离子反应 离子方程式	3
第 3 讲	离子反应的应用	6
第 4 讲	氧化还原反应的基本概念和规律	8
第 5 讲	氧化还原反应的应用	10
第 6 讲	物质的量 气体摩尔体积	13
第 7 讲	物质的量浓度	15
第 8 讲	化学计算常用方法	17
第 9 讲	实验常用仪器和实验基本操作	20
第 10 讲	物质的检验、分离与提纯	22
第 11 讲	钠及其化合物 碱金属	24
第 12 讲	铁及其化合物	26
第 13 讲	金属材料 金属矿物的开发利用	29
第 14 讲	氯及其化合物 卤族元素	33
第 15 讲	硫及其化合物	36
第 16 讲	氮及其化合物	38
第 17 讲	无机非金属材料 化学与可持续发展	41
第 18 讲	常见气体的实验室制备、净化和收集	43
第 19 讲	化学能与热能	44
第 20 讲	原电池 化学电源	47
第 21 讲	电解池 金属的腐蚀与防护	50
第 22 讲	电化学原理的创新应用	53
第 23 讲	化学反应速率及其影响因素	56
第 24 讲	化学平衡状态 化学平衡常数	59
第 25 讲	化学反应的方向 化学平衡的移动	63
第 26 讲	化学反应速率与化学平衡图像	68
大题突破 1	化学反应原理综合题	71
第 27 讲	电离平衡 溶液的 pH	74
第 28 讲	酸碱中和滴定及其拓展应用	78
第 29 讲	盐类的水解	82
第 30 讲	水溶液中粒子浓度大小的比较及平衡图像	84
第 31 讲	沉淀溶解平衡	88
大题突破 2	化学工艺流程题	93
第 32 讲	物质制备类综合实验	95
第 33 讲	定量测定类实验	98
第 34 讲	实验方案设计与评价	101
大题突破 3	化学实验综合题	104

第1讲 物质的分类及转化

考点一

- 1. A** 石墨烯是只有一个碳原子直径厚度的单层石墨， C_{60} 是由60个碳原子组成的空心球状分子，石墨烯、 C_{60} 是碳元素形成的不同单质，两者互为同素异形体，A正确；氟化钾属于化合物，不属于合金，B错误； $Mg(OH)_2$ 属于碱，不属于两性氢氧化物，C错误；分馏石油得到的各馏分为多种烃的混合物，D错误。
- 2. D** $KHSO_4$ 是由四种元素组成的化合物，A正确； $KHSO_4$ 是由酸根阴离子(HSO_4^-)和金属阳离子(K^+)构成的离子化合物，是钾盐，B正确； $KHSO_4$ 中含有硫酸根离子，属于硫酸盐，C正确； $KHSO_4$ 的电离方程式为 $KHSO_4=K^++H^++SO_4^{2-}$ ，阳离子有氢离子和钾离子，不符合酸的定义，它是酸式盐，D错误。
- 3. D** 纯碱水属于混合物，D项错误。
- 4. B** 溶液是电中性的，胶体也是电中性的，A错误；胶体能产生丁达尔效应，而溶液不能，B正确；向稀NaOH溶液中滴加饱和 $FeCl_3$ 溶液，生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀，得不到 $Fe(OH)_3$ 胶体，C错误；胶体中分散质粒子的直径在1~100 nm之间，某病毒蛋白质分子直径为80 nm左右，在空气中能形成气溶胶，D错误。

考点二

- 1. C** NO_2 溶于水生成硝酸和NO，能通过一步化学反应完成，A错误； $Cl_2+H_2O=HCl+HClO$ ，能通过一步化学反应完成，B错误； SiO_2 不能溶于水，不能与水直接反应产生 H_2SiO_3 ，不能通过一步化学反应完成，C正确；铜和浓硫酸加热反应生成硫酸铜、 SO_2 和水，能通过一步化学反应完成，D错误。
- 2. A** ①电解熔融NaCl可得到 Cl_2 ， Cl_2 与Fe加热反应得到 $FeCl_3$ ，符合题意；②直接将 $FeCl_3$ 溶液加热蒸干， $FeCl_3$ 水解得到 $Fe(OH)_3$ ，得不到无水 $FeCl_3$ ，不符合题意；③ $KMnO_4$ 与浓盐酸反应得到 Cl_2 ， Cl_2 与石灰乳反应得到漂白粉，符合题意；④电解 $MgCl_2(aq)$ 得到 $Mg(OH)_2$ 、 H_2 和 Cl_2 ，得不到Mg，不符合题意。
- 3. C** 铜能够与氧气反应生成氧化铜，但氧化铜与水不反应，不能实现后面的转化，A项错误；同理，B项中 Fe_2O_3 与水不反应，不能转化为 $Fe(OH)_3$ ，B项错误；碳在氧气中燃烧生成二氧化碳，二氧化碳与水反应生成碳酸，碳酸与氢氧化钙反应生成碳酸钙沉淀，C项正确；硫在氧气中燃烧生成二氧化硫，二氧化硫与水反应生成亚硫酸，亚硫酸与氧化钠反应生成亚硫酸钠，D项错误。
- 4. D** 沼气是有机废弃物（树叶、秸秆、草类及垃圾、粪便等）在厌氧条件下发酵分解而成的气体，属于化学变化，D正确。
- 5. A** 在碱性溶液中沤浸、蒸煮过程中，纤维素发生碱性水解脱胶成纤维，为化学变化，A符合题意。

考点三

关键能力培养

- 1. B** $BaSO_4$ 不溶于水，也不溶于酸，可作医疗“钡餐”，A正确；谷氨酸钠是味精的主要成分，是常用的调味品，不能作食品防腐剂，B错误；熟石灰是氢氧化钙的俗称，氢氧化钙能与二氧化碳反应生成碳酸钙和水，可用于粉刷墙壁，C正确；乙二醇和水的混合物冰点低，可用于配制汽车防冻液，D正确。
- 2. A** 砷化镓太阳能电池能将太阳能转化成电能，A错误； Si_3N_4 属于高温结构陶瓷，属于新型无机非金属材料，B正确；石墨烯是只有一个碳原子直径厚度的单层石墨，具有耐高温的特点，C正确；石英晶体即 SiO_2 晶体属于共价晶体，D正确。

对接高考1 高考中的文化遗产

真题在线

A 金代六曲葵花鎏金银盏的主要成分为银，银属于金属，北燕鸭形玻璃注、汉代白玉耳杯及新石器时代彩绘几何纹双腹陶罐的主要成分都是硅酸盐，**A** 符合题意。

拓展强化

1. B “煎炼”过程涉及溶解再蒸发结晶，涉及重结晶操作，**A** 正确；文中“裘”指的是动物的毛皮，主要成分是蛋白质，**B** 错误；自然界中因为腐生细菌使动植物遗体不断地腐烂、分解，转化成二氧化碳、水和无机盐，这些物质又是植物制造有机物的原料的缘故。“落红不是无情物，化作春泥更护花”蕴含了生态系统中的碳、氮循环，**C** 正确。

2. C “以灰淋汁，取碱浣衣”中的“碱”为碳酸钾，**A** 错误；铜为单质，不属于电解质，**B** 错误；白酒的烧制是利用沸点不同将白酒中的水和酒精分离，为蒸馏操作，**C** 正确；“丹砂（ HgS ）烧之成水银”的反应为 $\text{HgS} \xrightarrow{\Delta} \text{Hg} + \text{S}$ ，“积变又还成丹砂”的反应为 $\text{Hg} + \text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{HgS}$ ，两个反应的条件不同，不属于可逆反应，**D** 错误。

3. C 绢的主要成分是蛋白质，不是纤维素，**A** 错误；青白玉是一种颜色为青白的玉石，其主要成分为硅酸盐，水晶主要成分是二氧化硅，成分不同，**B** 错误；青铜的主要成分是铜锡合金，**C** 正确；象牙的主要成分羟基磷灰石属于无机物，**D** 错误。

4. D 青铜是 Cu 、 Sn 等的合金，**A** 项正确；瓷瓶为陶瓷，主要成分为铝硅酸盐，**B** 项正确；竹筒的主要成分为纤维素，**C** 项正确；清油的主要成分是植物油（由高级脂肪酸和甘油生成的酯），属于酯类，**D** 项错误。

【高考真题体验】

1. D 理想的新能源应具有可再生、无污染等特点，**A** 正确；氢氧燃料电池利用原电池原理将化学能转化为电能，对 H_2 与 O_2 反应的能量进行利用，减小了直接燃烧的能量损失，产物无污染，故具有能量转化率高、清洁等优点，**B** 正确；脱嵌是 Li^+ 从电极材料中出来的过程，放电时， Li^+ 在负极脱嵌，充电时， Li^+ 在阳极（正极）脱嵌，**C** 正确；太阳能电池是一种将太阳能转化为电能的装置，**D** 错误。

2. C 煤的干馏产品为焦炭、煤焦油、出炉煤气，煤油为石油的分馏产品，**A** 项错误；石油经裂解得到乙烯、丙烯、甲烷等化工原料，**B** 项错误；油脂在碱性条件下的水解反应为皂化反应，生成高级脂肪酸盐和甘油，**C** 项正确；淀粉水解生成葡萄糖，葡萄糖在酶的催化下转化为乙醇，**D** 项错误。

3. C 根据松木在窑内焖烧可知，燃烧时空气的量不足，松木发生不完全燃烧，**A** 正确；黏土烧成陶瓷的过程中有化学变化发生，因此有新的化学键形成，**B** 正确；草木灰中含有 K_2CO_3 ，草木灰水呈碱性，用草木灰水浸泡树皮可促进木质素的溶解，纤维素不溶于水，在碱性条件下不水解，**C** 错误；火药点燃时发生反应的化学方程式为 $2\text{KNO}_3 + \text{S} + 3\text{C} \xrightarrow{\text{点燃}} \text{K}_2\text{S} + \text{N}_2\uparrow + 3\text{CO}_2\uparrow$ ，是氧化还原反应，**D** 正确。

4. D 大理石可用于制砚台，大理石的主要成分是 CaCO_3 ，不属于硅酸盐，**D** 项错误。

5. C 破冰过程中冰的外形发生变化，没有新物质生成，为物理变化，**A** 项错误；天然气液化过程为物理变化，没有形成新的化学键，**B** 项错误；煤油燃烧时化学能转化为热能，**C** 项正确；水的电子式为 $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} : \text{H}$ ，**D** 项错误。

第 2 讲 离子反应 离子方程式

考点

1. C **C** 项， H_3PO_4 在水溶液中不能完全电离， H_3PO_4 为弱电解质，不正确。

2. **A** Cl^- 半径大于 Na^+ , 图示中 $\bullet$ 代表 Cl^- , Cl^- 的电子式为 $[\text{Cl}]^-$, A 正确; 电离不需要通电, NaCl 在溶于水或加热熔融条件下发生了 $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, B 错误; c 中 Na^+ 、 Cl^- 被水分子包围, 是因为 Na^+ 、 Cl^- 均和 H_2O 分子存在静电作用, Na^+ 、 Cl^- 和 H_2O 不能形成氢键, C 错误; 电解 NaCl 溶液不能生成金属钠, D 错误。
3. **C** 醋酸是弱电解质, 电离方程式用可逆符号, 电离方程式: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, C 错误。
4. (1) D (2) B (3) C (4) B (5) C (6) A

解析: (1) H^+ 与 OH^- 中和生成极弱电解质水, Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合成难溶 BaSO_4 , 溶液中自由移动的离子浓度降低。

(2) 和 (4) 都是因发生离子反应, 使弱电解质生成强电解质, 自由移动的离子浓度增加。(3) 和 (5) 虽然发生了离子反应, 但自由移动离子的浓度基本未发生改变。(6) 开始阶段 CO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCO_3 沉淀, 离子浓度降低至 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全反应后, 继续通入 CO_2 , CO_2 、 H_2O 与 CaCO_3 反应生成可溶性的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 自由移动离子的浓度又增加。

5. **D** 氢氧化钡为强电解质, 硫酸铜滴入氢氧化钡溶液中, 发生反应生成氢氧化铜和硫酸钡沉淀, 溶液导电能力减弱, CuSO_4 过量后导电能力增强, 出现“亮→暗(或灭)→亮”现象, A 不符合题意; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是强电解质, 随碳酸氢铵滴入, 发生反应生成碳酸钙、一水合氨和水, 导电能力减弱, NH_4HCO_3 过量后导电能力增强, 出现“亮→暗(或灭)→亮”现象, B 不符合题意; 向 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中滴入稀硫酸, 生成硫酸钡沉淀和水, 溶液中离子浓度逐渐减小, 灯泡变暗, 二者恰好反应时溶液的导电能力几乎为零, 灯泡熄灭, 继续加硫酸, 溶液的导电能力又增强, 灯泡又变亮, C 不符合题意; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为弱电解质, 醋酸和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成醋酸铵, 醋酸铵为强电解质, 随醋酸的滴入, 溶液导电能力增强, 不可能出现“亮→暗(或灭)→亮”现象, D 符合题意。

6. **C** A. 硫化氢溶液久置变浑浊发生的反应为 H_2S 溶液与氧气反应生成硫和水: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 错误; B. 锌粉与稀硝酸反应生成硝酸锌、一氧化氮和水, 离子方程式为 $3\text{Zn} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 错误; C. 银氨溶液与溴化钠溶液反应生成氢氧化钠、溴化银沉淀和氨气, 离子方程式为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr} \downarrow + 2\text{NH}_3$, 正确; D. 碳酸氢钠溶液与少量氢氧化钡溶液反应生成碳酸钠、碳酸钡沉淀和水, 离子方程式为 $\text{Ba}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{BaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 错误。

7. **B** 向浓硝酸中加入少量氧化亚铜, 在这个反应中, 氧化亚铜被浓硝酸氧化, 生成硝酸铜、二氧化氮和水, 离子方程式为 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$, A 错误; 用热氢氧化钠溶液洗涤附着在试管内壁的少量硫生成硫化钠、亚硫酸钠和水, 离子方程式为 $3\text{S} + 6\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} 2\text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$, B 正确; 醋酸铵的水解, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 中铵根离子与醋酸根离子都是弱离子, 都会发生水解, C 错误; 向碘酸钾溶液中滴加双氧水, 碘酸钾中的碘元素为 +5 价, 被双氧水还原为碘化钾中的 -1 价碘元素, 双氧水则被氧化为氧气, 离子方程式为 $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{O}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$, D 错误。

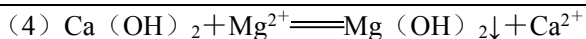
8. (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$

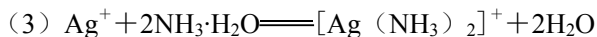
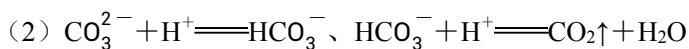
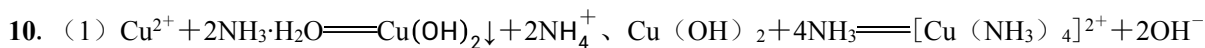
(3) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

9. (1) $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS} \downarrow + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$

(3) $2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$



解析：(2) 题给反应属于复分解反应，说明 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 是沉淀。(4) 工业上以海水为原料制取 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时，要在海水中加入石灰乳，而不是石灰水，所以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不能拆成离子的形式。



对接高考 2 高考中离子方程式错误类型

真题在线

1. D 氢氟酸是弱酸，在书写离子方程式时不能拆分，A 错误；Fe 的还原性大于 Cu，Cu 不能置换出 Fe， FeCl_3 与铜反应生成 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} ，B 错误； $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可被 Cl_2 氧化为 SO_4^{2-} ，C 错误。

2. C 银和稀硝酸反应的还原产物为 NO，A 项错误；FeS 为难溶物，在离子方程式中不能拆开，B 项错误；海水提溴过程中将溴吹入 SO_2 吸收塔， Br_2 与 SO_2 、 H_2O 反应生成 H_2SO_4 和 HBr，C 项正确；草酸为弱电解质，在离子方程式中不能拆开，D 项错误。

分类突破

【典例 1】D A、B、C 项均错在反应产物不符合客观事实，其正确的离子方程式分别为 A 项， $3\text{Fe} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ （铁过量产物为 Fe^{2+} ），B 项， $\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$ （氢氧化铝不溶于过量氨水），C 项， $2\text{S}^{2-} + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{S} \downarrow + 4\text{HSO}_3^-$ （氧化还原反应生成 S 和 NaHSO_3 ）。

【典例 2】D A、B、C 项均错在电荷不守恒，其正确的离子方程式分别为 $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2 \uparrow$ 、 $5\text{SO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$ 。

【典例 3】D A 项，碳酸镁难溶于水，应写成化学式，其正确的离子方程式为 $\text{MgCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ ；B 项，醋酸是弱酸，应写成化学式，其正确的离子方程式为 $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{CH}_3\text{COO}^-$ ；C 项，醋酸是弱酸，应写成化学式，其正确的离子方程式为 $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

【典例 4】D A、B、C 项均错在产物不符合反应物用量的关系。A 项，KOH 少量，产物为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀，其正确的离子方程式为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ ；B 项， $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 少量，产物为 BaCO_3 沉淀、 CO_3^{2-} 和 H_2O ，其正确的离子方程式为 $2\text{HCO}_3^- + \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ；C 项，因还原性： $\text{I}^- > \text{Fe}^{2+}$ ， $n(\text{FeI}_2) = n(\text{Cl}_2)$ ， I^- 与氯气恰好完全反应，其正确的离子方程式为 $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$ 。

【高考真题体验】

1. A CO_2 在水溶液中能导电，是因为 CO_2 与 H_2O 生成的碳酸能够发生电离， CO_2 不属于电解质，选 A。

2. A 氢氟酸为弱酸，离子方程式中不能拆写，故离子方程式应为 $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightleftharpoons \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，A 错误。

3. D H_2S 在离子方程式中应保留化学式，A 项错误；酸性条件下 NO_3^- 会将 H_2SO_3 氧化成 H_2SO_4 ， Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合生成 BaSO_4 沉淀，滴加少量 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液时的离子方程式为 $\text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NO} \uparrow + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ，滴加足量 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液时的离子方程式为 $3\text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 3\text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}^+ +$

H_2O , B 项错误; Cl_2 与水反应生成的 HClO 与 NaHCO_3 不反应, 正确的离子方程式为 $\text{Cl}_2 + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{HClO} + \text{CO}_2$, C 项错误; Cu 与 FeCl_3 溶液反应的离子方程式为 $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$, D 项正确。

4. D Na_2CO_3 与 CaSO_4 反应属于沉淀的转化, CaSO_4 不能拆分, 正确的离子方程式为 $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, D 错误。

第 3 讲 离子反应的应用

考点一

1. B $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 H^+ 反应生成硫单质和二氧化硫, 不能大量共存, A 错误; CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 ClO^- 、 K^+ 互不反应, 可以大量共存, B 正确; Br^- 、 Ag^+ 会生成溴化银沉淀, 不能大量共存, C 错误; Fe^{3+} 在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 大量存在的溶液中会生成氢氧化铁沉淀, 不能大量存在, D 错误。

2. B ① MnO_4^- 为有色离子, 不能共存; ② $\text{pH}=11$ 的溶液呈碱性, 碱性条件下, 各离子不反应, 可以大量共存; ③加入 Al 能放出 H_2 的溶液, 溶液可呈酸性也可呈碱性, 碱性条件下, OH^- 与 HCO_3^- 、 NH_4^+ 不共存, 酸性条件下, H^+ 和 HCO_3^- 不共存; ④碱性溶液中, Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 相互不反应, 可以大量共存; ⑤有较多 Fe^{3+} 的溶液中, Fe^{3+} 、 SCN^- 生成 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, 且 Fe^{3+} 可以催化 H_2O_2 分解, 发生相互促进的水解反应, 不能大量共存; ⑥酸性溶液中, Fe^{2+} 、 NO_3^- 发生氧化还原反应, 不能大量共存。

考点二

1. D I. 加入盐酸酸化的 BaCl_2 溶液产生白色沉淀 a, 则该白色沉淀为 BaSO_4 , 原溶液中可能含有 SO_4^{2-} , 也可能含有 SO_3^{2-} , SO_3^{2-} 被硝酸氧化生成 SO_4^{2-} 也能产生白色沉淀 a, 加入 AgNO_3 溶液, 产生的白色沉淀 b 含有 AgCl (生成 AgCl 的 Cl^- 不确定是否来源于原溶液); II. 插入铝条, 铝条逐渐溶解, 有无色气体生成, 无色气体遇空气变为红棕色, 说明铝与稀硝酸反应生成了 NO , 由此可知, 原溶液中含有 H^+ 、 NO_3^- , 继而排除 SO_3^{2-} 的存在, 则溶液中肯定含有 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 NO_3^- ; III. 加入 NaOH 溶液产生白色沉淀, 可知存在 Mg^{2+} , 加热后无明显变化, 则不存在 NH_4^+ , 又因各离子浓度相同, 由电荷守恒可知, 溶液中一定存在 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 NO_3^- 、 Mg^{2+} , 不存在 SO_3^{2-} , 可能同时存在 Na^+ 、 Cl^- , 也可能同时不存在 Na^+ 、 Cl^- 。

2. C Cu^{2+} 在溶液中呈蓝色, 无色透明溶液中一定不含有 Cu^{2+} ; 第一份加足量 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液, 得沉淀 4.30 g, 再用足量盐酸洗涤、干燥后, 沉淀质量为 2.33 g, 说明溶液中一定含有 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} , 一定不含有 Ba^{2+} , 由 BaSO_4 的质量为 2.33 g 可知, 溶液中, $n(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{2.33 \text{ g}}{233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$, 则 $n(\text{HCO}_3^-) = \frac{(4.30 - 2.33) \text{ g}}{197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$; 第二份加足量 NaOH 溶液并加热, 收集到标准状况下 448 mL 的气体, 说明溶液中含有 NH_4^+ , 由标准状况下氨气的体积为 448 mL 可知, 溶液中, $n(\text{NH}_4^+) = \frac{0.448 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.02 \text{ mol}$; 溶液中阳离子电荷为 0.02 mol, 阴离子电荷为 0.03 mol, 由电荷守恒可知, 溶液中一定含有 Na^+ , 则溶液中一定含有 Na^+ 、 NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} , 一定不含有 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} , 不能确定是否还有 Cl^- 。溶液中一定含有 HCO_3^- , HCO_3^- 能与碱溶液中的 OH^- 反应生成 CO_3^{2-} 和 H_2O , 也能与酸反应生成 CO_2 气体, B 错误。

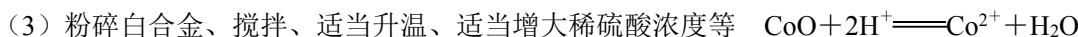
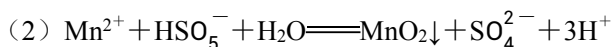
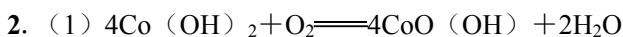
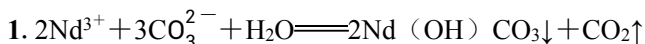
3. A 根据实验①中现象, X 一定含 Na_2SO_3 ; 根据实验②中现象, X 一定含 CaCl_2 , 可能含有 Na_2SO_4 ; 根据实验③中现象, X 一定含 NH_4Cl , 不能判断是否含有 KNO_3 。X 中一定含有 Na_2SO_3 、 CaCl_2 、 NH_4Cl , 可能含 Na_2SO_4 、 KNO_3 ,

至少 3 种盐, A 正确; X 可能含 Na_2SO_4 , B 错误; X 中一定含有 Na_2SO_3 、 CaCl_2 、 NH_4Cl , 可能含 Na_2SO_4 、 KNO_3 , C、D 错误。

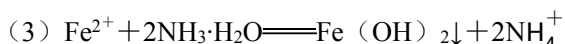
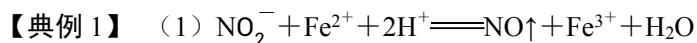
4. A 取样品加入水中, 固体完全溶解得无色澄清溶液, 则一定不含 BaCl_2 , 因为 BaCO_3 不溶于水, 再加入 CaCl_2 溶液能产生 19.0 g 沉淀, 该沉淀为 CaCO_3 , 则根据 CO_3^{2-} 守恒可知, K_2CO_3 固体样品中 $n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{CaCO}_3) = \frac{19.0 \text{ g}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.19 \text{ mol}$, 假设 24.84 g 全部为 K_2CO_3 , 则 $n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{24.84 \text{ g}}{138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.18 \text{ mol} < 0.19 \text{ mol}$, 则杂质中一定含有 Na_2CO_3 , 综上可知, 杂质中一定不含 BaCl_2 , 一定含有 Na_2CO_3 , 可能含有 KCl 。

对接高考 3 离子方程式的书写在高考中的考查

真题在线

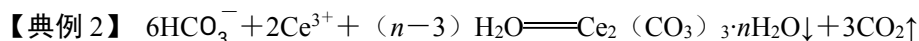


分类突破



解析: (1) 实验所需的 NO 可用 NaNO_2 和 FeSO_4 溶液在稀硫酸中反应制得, 则 Fe^{2+} 会被氧化为 Fe^{3+} , 离子方程式为 $\text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}\uparrow + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 酸溶后将 TiOSO_4 溶液加入热水稀释并适当加热, 能使 TiOSO_4 完全水解生成 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和硫酸, 反应的离子方程式为 $\text{TiO}^{2+} + (x+1)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{H}^+$ 。(4) pH 几乎不变, 说明没有 H^+ 、 OH^- 的参与或生成。



解析: 焙烧浓硫酸和独居石的混合物, SiO_2 不反应, 其他物质生成对应的硫酸盐。水浸后, CePO_4 转化为 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 H_3PO_4 , Al_2O_3 转化为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe_2O_3 转化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CaF_2 转化为 CaSO_4 和 HF , 所以酸性废气含 HF 。水浸后, 滤渣 I 为 SiO_2 和 CaSO_4 、 FePO_4 , 滤液主要含 H_3PO_4 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 加 FeCl_3 溶液除磷, 滤渣 II 为 FePO_4 ; 聚沉过程将 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为沉淀, 过滤除去, 滤渣 III 主要为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 还含有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 加 NH_4HCO_3 沉铈得 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 结合原子守恒、电荷守恒可知生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的离子方程式为 $6\text{HCO}_3^- + 2\text{Ce}^{3+} + (n-3)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow$ 。

【高考真题体验】

1. D A 项, H^+ 、 I^- 、 NO_3^- 三种离子会发生氧化还原反应而不能大量共存; B 项, Fe^{3+} 、 CN^- 会生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 而不能大量共存; C 项, SiO_3^{2-} 、 Ca^{2+} 会生成 CaSiO_3 沉淀而不能大量共存; D 项, NH_4^+ 、 CH_3COO^- 、 HCO_3^- 虽然不同程度水解, 但水解是微弱的, 能大量共存。

2. A 该组离子均与氨水不发生反应，能大量共存，A 正确； Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 反应生成 BaSO_4 沉淀， HCO_3^- 与 H^+ 反应生成 CO_2 气体，该组离子不能在硫酸中大量共存，B 错误； KMnO_4 在酸性环境下能氧化 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- ，不能大量共存，C 错误； $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 中存在 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ，能与 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 发生相互促进水解反应不能大量共存，D 错误。

3. A 根据Ⅲ，加入 NaOH 溶液，无不溶物，产生无色、有刺激性气味气体，该气体为 NH_3 ，则一定含有 NH_4NO_3 ；根据Ⅱ，加入稀盐酸，有白色不溶物，产生无色、无味气体，该气体为 CO_2 ，则一定含有 Na_2CO_3 ，一定不含 Na_2SO_3 ，白色不溶物只能为 AgCl ，则一定含有 AgNO_3 [加入 NaOH 溶液时无不溶物，是因为 NH_4NO_3 与 NaOH 反应生成的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 将 AgNO_3 转化为了 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$]，无法确定 BaCl_2 、 KCl 是否存在，但根据Ⅲ，加入 NaOH 溶液，无不溶物，可确定不存在 BaCl_2 ；根据Ⅰ，加入蒸馏水，有白色沉淀，产生无色、有刺激性气味气体，白色沉淀可能是 Al_2O_3 或 AgCl ，也可能是 AgNO_3 和 Na_2CO_3 反应生成的 Ag_2CO_3 ，无色、有刺激性气味的气体为铵盐分解产生的氨气，因此无法确定是否含有 Al_2O_3 ，A 项正确。

4. C 氨水显碱性， OH^- 会与 Ag^+ 、 Cu^{2+} 反应生成沉淀，不能大量共存，A 不符合题意； Fe^{3+} 与 I^- 、 HCO_3^- 会发生反应，不能大量共存，B 不符合题意；硝酸银中的银离子会与氯离子、碳酸根离子反应生成沉淀，不能大量共存，D 不符合题意。

第 4 讲 氧化还原反应的基本概念和规律

考点一

1. A A 项是因为苯酚被空气中的 O_2 氧化所致，与氧化还原反应有关，A 正确；臭氧转化为氧气的反应不是氧化还原反应，B 错误； K_2CrO_4 溶液中存在可逆反应 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ，加入硫酸， H^+ 浓度增大，平衡右移，溶液由黄色变为橙色，不涉及氧化还原反应，C 错误；用铂丝蘸取少量 CuCl_2 溶液灼烧，火焰呈绿色，为金属的焰色，体现的是金属的物理性质，与氧化还原无关，D 错误。

2. C A 项，钟乳石的形成过程： CaCO_3 溶于含有 CO_2 的水中生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ， $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 受日光照射再分解为 CaCO_3 ，整个过程不涉及氧化还原反应；B 项，二者鉴别涉及复分解反应；C 项，铁粉用作暖贴发热过程中发生铁的腐蚀，铁被氧化，发生氧化还原反应；D 项， F^- 有防治龋齿的作用，牙膏中添加某些氟化物可以防治龋齿，该过程元素化合价没有变化，不涉及氧化还原反应。

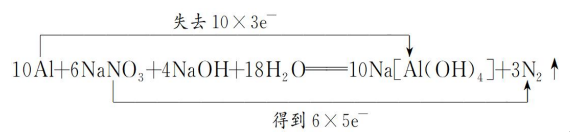
3. (1) B (2) B

解析：(1) 反应中，氯元素的化合价由+1 价降低为-1 价， NaClO 是氧化剂，氮元素的化合价由-3 价升高为 0 价， NH_3 是还原剂，A 正确； N_2 是氧化产物， NaCl 是还原产物，氧化产物与还原产物的物质的量之比为 1:3，B 错误；生成 1 mol N_2 ，反应转移电子数为 $6N_A$ ，C 正确。(2) 1 mol CH_3OH 完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O 时，C 化合价从-2 价升高到+4 价，转移 6 mol e^- ，A 正确； CH_3OH 燃烧时， CH_3OH 是还原剂， CO_2 是氧化产物，B 错误； CO_2 可以和 H_2 通过热催化合成甲醇，此过程中，碳元素化合价由+4 价降低到-2 价， CO_2 是氧化剂，被还原，C 正确。

4. A 由图可知，反应Ⅰ中，铁元素由+2 价变成+3 价，氧元素由 0 价变成-2 价，反应Ⅱ中， Fe^{3+} 由+3 价变成+2 价，硫元素化合价升高，反应Ⅲ的离子方程式为 $\text{Fe}^{2+} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NO})^{2+}$ ，无元素化合价变化，由总反应 $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ 可知， NO 参加反应但反应前后性质和质量不变。反应Ⅱ中， Fe^{3+} 由+3 价变成+2 价，硫元素化合价由-1 价升高到+6 价，由电子守恒可知 Fe^{3+} 和 FeS_2 的物质的量之比为 14:1，即氧化

剂和还原剂的物质的量之比为 14:1, C 正确; 反应Ⅲ的离子方程式为 $\text{Fe}^{2+} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NO})^{2+}$, 则 1 mol Fe^{2+} 可吸收 1 mol NO, 即标准状况下 22.4 L, D 正确。

5. C 由化学方程式可知, 铝元素的化合价升高, 被氧化, A 错误; 10 mol 铝原子参加反应转移电子为 $10 \text{ mol} \times 3$



$= 30 \text{ mol}$, 数目为 $30N_A$, B 错误; 用双线桥法表示的电子转移如下:

C 正确; 单线桥上应标注电子总数, 并且不注明得失, D 错误。

考点二

1. C ①X____, $\text{W} + \text{O}_2$ 中, X 中氧元素化合价升高, 则氮元素化合价降低, 所以氮元素化合价 $X > \text{W}$; ③ $\text{Y} + \text{SO}_2$ ____, $\text{Z} + \text{SO}_3$ 中, 硫元素化合价升高, 则 Y 中氮元素化合价 $Y > \text{Z}$; ② $\text{Z} + \text{Y} + \text{NaOH}$ ____, $\text{H}_2\text{O} + \text{W}$ 为归中反应, 则氮元素化合价 W 处于 Z 和 Y 中间, 结合反应③可知, 氮元素化合价 $Y > \text{W} > \text{Z}$; ④ $\text{Q} + \text{Y}$ ____, $\text{Z} + \text{H}_2\text{O}$ 为归中反应, Z 处于 Q 和 Y 之间, 根据③知, $Y > \text{Z}$, 所以 $\text{Z} > \text{Q}$; ⑤ $\text{X} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓})$ ____, $\text{Cu}^{2+} + \text{Y} + \text{SO}_4^{2-}$, 铜元素化合价升高, 则 X 化合价降低生成 Y, 所以氮元素化合价, $X > \text{Y}$; 所以这五种含氮化合物中氮元素的化合价由高到低的顺序为 $X > \text{Y} > \text{W} > \text{Z} > \text{Q}$ 。

2. (1) 2:3 (2) +2

解析: (1) PbO_2 中铅元素为 +4 价, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中铬元素为 +6 价, 设 Cr^{3+} 与 PbO_2 反应的化学计量数之比为 $x:y$, 根据得失电子守恒可得: $y(4-2) = x(6-3)$, 解得 $x:y = 2:3$ 。(2) Na_2SO_3 被氧化为 Na_2SO_4 , 化合价升高 2 价; 设元素 X 被还原后的化合价为 y, 则化合价降低总数为 $(5-y)$ 价, 由化合价升高总数等于降低总数: $2 \times 3 = (5-y) \times 2$, 解得 $y = +2$, 所以还原产物中元素 X 的化合价是 +2 价。

3. A A 项, 反应②中 ClO_2 作氧化剂, H_2O_2 作还原剂, 可以推出 ClO_2 的氧化性大于 H_2O_2 , 正确; B 项, 根据同一氧化还原反应中还原性: 还原剂 > 还原产物, 氧化性: 氧化剂 > 氧化产物, 可知, 还原性: $\text{SO}_2 > \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, 则还原性: $\text{SO}_2 > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$; 氧化性: $\text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-}$, $\text{MnO}_4^- > \text{Fe}^{3+}$, 则氧化性: $\text{MnO}_4^- > \text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-}$, 错误; 若反应能发生, A^{3+} 是氧化剂, Z_2 是氧化产物, 依据氧化剂的氧化性比氧化产物的氧化性强, 则有 A^{3+} 的氧化性比 Z_2 强, 但与题目所给信息不一致, 所以反应不能发生, C 错误。

素养提升 1 物质循环转化中的氧化还原反应

素养强化

1. C 由图可知, 处理过程中 H_2 和 NO_2 在催化剂作用下反应生成 N_2 和 H_2O , 即实质为 NO_2 被 H_2 还原, A 错误; 过程 I 中, Ce^{4+} 被还原生成 Ce^{3+} , 过程 II 中, Ce^{3+} 又被氧化生成 Ce^{4+} , 故混合溶液中 Ce^{4+} 起催化作用, B 错误; 根据得失电子守恒, 过程 I 中发生反应的离子方程式为 $\text{H}_2 + 2\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{Ce}^{3+}$, C 正确; 分析可知, 过程 II 中 NO_2 为氧化剂, Ce^{4+} 为氧化产物, 故氧化性: $\text{NO}_2 > \text{Ce}^{4+}$, D 错误。

2. B 该过程是 Xe 和 PtF_6 可制取稀有气体离子化合物 $[\text{XeF}]^+[\text{Pt}_2\text{F}_{11}]^-$, 根据配平可知, 总反应为 $\text{Xe} + 2\text{PtF}_6 \rightleftharpoons [\text{XeF}]^+[\text{Pt}_2\text{F}_{11}]^-$, A 正确; 根据图中转化过程可知, F^- 为催化剂, B 错误; 观察反应过程可知, 反应②中 PtF_7^- 生成 PtF_6^- , Pt 化合价发生改变, 反应③中 PtF_6 生成 PtF_6^- , Pt 化合价发生变化, 因此均是氧化还原反应, C 正确; 根据图中转化过程可知, XeF 、 PtF_6^- 、 PtF_7^- 、 PtF_5 是反应的中间产物, D 正确。

【高考真题体验】

1. B 松木中的 C 元素主要以有机物的形式存在, 徽墨主要为 C 单质, 存在元素化合价的变化, 属于氧化还原反应。

2. D NO 中 N 的化合价由 +2 价降低为 0 价, 作氧化剂, N_2 为还原产物, CO 中 C 由 +2 价升高为 +4 价, 作还原剂, CO_2 为氧化产物, 生成 1 mol CO_2 转移 2 mol 电子; 催化剂通过降低反应活化能, 提高反应速率。

3. D $S_2O_3^{2-}$ 中硫元素的化合价为 +2 价, A 项错误; 由题干图示转化可知, 反应 I 中只有 S 元素被氧化, 反应 II 中 As、S 元素均被氧化, B 项错误; 根据反应物、产物及氧化还原反应规律可知, 反应 I 为 $2As_2S_3 + 6O_2 + 3H_2O = 2As_2O_3 + 3H_2S_2O_3$, 反应 II 为 $As_2S_3 + 7O_2 + 6H_2O = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4$, 则参加反应的 $\frac{n(O_2)}{n(H_2O)}$: I > II, C 项错误; 根据反应 I、II 可知, 1 mol As_2S_3 发生反应时, 两反应转移电子的物质的量分别为 12 mol 和 28 mol, 个数之比等于物质的量之比, 为 3:7, D 项正确。

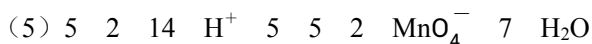
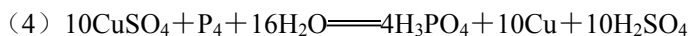
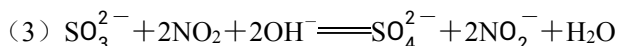
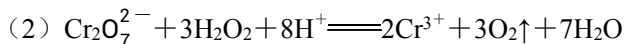
4. C 由物质结构式可知, 分子中含有 sp^3 杂化的 N 原子, 故不可能所有原子处于同一平面, A 错误; 分子中存在过氧键, 其中 O 的化合价为 -1 价, 其余氧的化合价为 -2 价, B 错误; 分子中存在过氧键, 具有强氧化性, 能使蛋白质变质, 则杀菌能力源于其氧化性, C 正确; 分子中存在过氧键, 过氧键为非极性键, 其余共价键均为极性键, D 错误。

5. C A 项, 实验说明 $NiO(OH)$ 能将 Cl^- 氧化为 Cl_2 , 而 $Fe(OH)_3$ 不行, 说明氧化性: $NiO(OH) > Cl_2 > Fe(OH)_3$; B 项, 溶液变蓝, 说明 Cl_2 氧化 I^- 生成 I_2 , 氧化性: $Cl_2 > I_2$; C 项, 常温下铁遇浓硝酸会钝化, 所以不能说明两者的氧化性强弱; D 项, 氢气作燃料电池的负极, 被氧化表现为还原性, 正确。

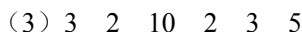
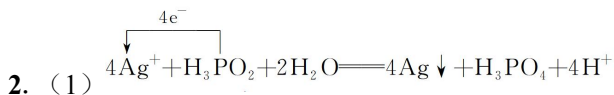
第 5 讲 氧化还原反应的应用

考点一

1. (1) 2 9 3 3 5



解析: (1) 生成 1 个 K_3PO_4 失 $5e^-$, 生成 1 个 PH_3 得 $3e^-$, 根据得失电子守恒, K_3PO_4 、 PH_3 的化学计量数为 3、5, 再根据原子守恒, 配平化学方程式为 $2P_4 + 9KOH + 3H_2O = 3K_3PO_4 + 5PH_3$ 。(2) 在稀硫酸中, Z (Cr) 的最高价含氧酸的钾盐 (橙色) 为 $K_2Cr_2O_7$, 其氧化过氧化氢, 反应中 Z (Cr) 被还原为 +3 价, 则过氧化氢被氧化生成氧气, 该反应的离子方程式是 $Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O_2 + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 3O_2 \uparrow + 7H_2O$ 。(3) 四价硫具有还原性, 清液 (pH 约为 8) 中 SO_3^{2-} 将 NO_2 转化为 NO_2^- , 则 SO_3^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-} , 结合质量守恒可知, OH^- 参与反应生成 H_2O , 其离子方程式为 $SO_3^{2-} + 2NO_2 + 2OH^- = SO_4^{2-} + 2NO_2^- + H_2O$ 。



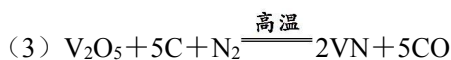
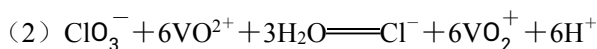
解析: (1) 该反应中, Ag 元素由 +1 价下降到 0 价, P 元素由 +1 价上升到 +5 价, 根据元素化合价的升降守恒和电荷守恒, 配平的离子方程式为 $4Ag^+ + H_3PO_2 + 2H_2O = 4Ag \downarrow + H_3PO_4 + 4H^+$ 。(2) 酸性 $KMnO_4$ 溶液中加入 Na_2O_2 粉末, 观察到溶液褪色, 说明 MnO_4^- 被还原为 Mn^{2+} , 则 Na_2O_2 中 O 被氧化生成 O_2 , 为保持电荷守恒和原子守恒,

反应物中还有 H^+ ，产物中有 H_2O 生成，根据得失电子守恒可得高锰酸根离子的化学计量数和 Na_2O_2 的化学计量数之比为 2:5，则离子方程式为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{Na}_2\text{O}_2 + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{Na}^+ + 5\text{O}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。(3) 反应中氯元素化合价由 +1 价降低为 -1 价，铁元素化合价由 +3 价升高为 +6 价，根据得失电子守恒、电荷守恒配平离子方程式为 $3\text{ClO}^- + 2\text{Fe}^{3+} + 10\text{OH}^- = 2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O}$ 。

考点二

关键能力培养

1. (1) 1:1

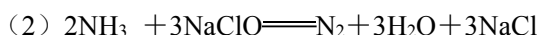


解析: (1) V_2O_5 转化为 VO^{2+} 被还原, V_2O_5 作氧化剂, V_2O_5 整体化合价降低 2 价, K_2SO_3 作还原剂, SO_3^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-} , 整体化合价升高 2 价, 根据化合价升降总数相等可知, 氧化剂和还原剂的物质的量之比为 1:1。(2) 根据题意可知 KClO_3 将 VO^{2+} 氧化为 VO_2^+ , 自身应被还原为 Cl^- , 根据化合价升降总数相等可知, ClO_3^- 和 VO^{2+} 的化学计量数之比为 1:6, 再结合元素守恒可得离子方程式为 $\text{ClO}_3^- + 6\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + 6\text{VO}_2^+ + 6\text{H}^+$ 。(3) 根据题意可知高温条件下 V_2O_5 可与 C、 N_2 反应生成 VN, 根据元素守恒, 另外一种具有还原性的气体应是 CO, 化学方程式为 $\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{C} + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{VN} + 5\text{CO}$ 。

2. SiO_2 (或不溶性硅酸盐) $\text{MnO}_2 + \text{MnS} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

解析: 原料中含有 Si 元素, 可能以 SiO_2 或不溶性硅酸盐的形式存在, 且不与 H_2SO_4 反应, 故会进入滤渣 1 中。 MnO_2 作氧化剂, 所含 Mn 元素从 +4 价下降至 +2 价, MnS 作还原剂, 所含 S 元素化合价从 -2 价升高至 0 价, 生成 S, 且加入的 H_2SO_4 会参与反应, 反应后 +2 价 Mn 元素以 MnSO_4 的形式存在, 故化学方程式为 $\text{MnO}_2 + \text{MnS} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

3. (1) $2\text{NiO}_2 + \text{ClO}^- = \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{Cl}^- + 2\text{O}$

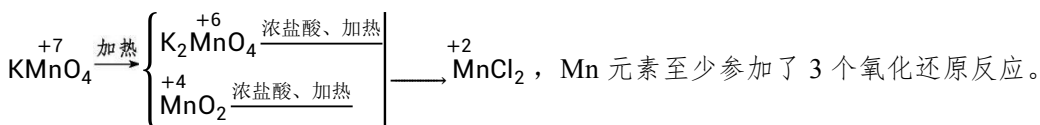


素养提升 2 高锰酸钾——高考中的常考物质

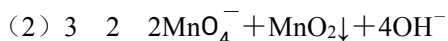
素养强化

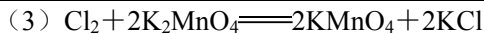
1. (1) O_2 (2) $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \xrightarrow{\Delta} \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 3 (3) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}(\text{浓盐酸}) = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

解析: KMnO_4 固体受热分解生成 K_2MnO_4 、 MnO_2 、 O_2 , K_2MnO_4 、 MnO_2 均具有氧化性, 在加热条件下能与浓盐酸发生氧化还原反应, 反应过程中 Cl^- 被氧化为 Cl_2 , K_2MnO_4 、 MnO_2 被还原为 MnCl_2 , 因此气体单质 G 为 O_2 , 气体单质 H 为 Cl_2 。Mn 元素在反应过程中物质及化合价变化为

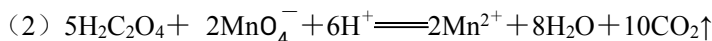


2. (1) $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$





3. (1) $\frac{2}{3}$ (或 66.7%)



$$\frac{15.00 \text{ mL} \times 0.050 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{5}{2} \times 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.250 \text{ g}} \times 100\% = 94.5\% \quad (3) 0.160 0$$

解析: (1) 由题中信息可知, 高温下在熔融强碱性介质中用 KClO_3 氧化 MnO_2 制备 K_2MnO_4 , 然后水溶后冷却调溶液 pH 至弱碱性使 K_2MnO_4 歧化生成 KMnO_4 和 MnO_2 , Mn 元素的化合价由 +6 价变为 +7 价和 +4 价。根据化合价的变化分析, K_2MnO_4 歧化生成 KMnO_4 和 MnO_2 的物质的量之比为 2:1, 根据 Mn 元素守恒可知, MnO_2 中的 Mn 元素只有 $\frac{2}{3}$ 转化为 KMnO_4 , 因此, MnO_2 转化为 KMnO_4 的理论转化率约为 66.7%。(2) 在测定过程中, 高锰酸钾为氧化剂, 草酸为还原剂, 反应的离子方程式为 $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \xrightarrow{\quad} 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2\uparrow$; 根据方程式可得关系式: $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim 2\text{KMnO}_4$, $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{5}{2}n(\text{KMnO}_4) = \frac{5}{2} \times 0.050 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{15.00 \text{ mL}}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}}$, 则 $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{5}{2} \times 0.050 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{15.00 \text{ mL}}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} \times 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以成品的纯度 $w =$

$$\frac{15.00 \text{ mL} \times 0.050 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{5}{2} \times 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.250 \text{ g}} \times 100\% = 94.5\%。$$

(3) $8\text{KMnO}_4 \sim 10[\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \sim 30\text{NaOH}$ 代入数据即可求解。

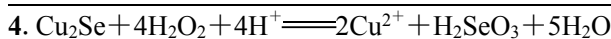
【高考真题体验】

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

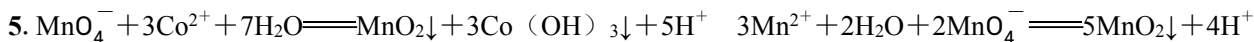
2. B A 项, 根据得失电子守恒、原子守恒和电荷守恒, 反应①的离子方程式是 $10\text{I}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \xrightarrow{\quad} 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, 故 $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{I}_2) = 2:5$, 错误; B 项, 根据反应①可得关系式: $10\text{I}^- \sim 2\text{MnO}_4^-$, 可以求得 $n = 0.000 2$, 则反应②的 $n(\text{I}^-) : n(\text{MnO}_4^-) = 0.001 : (10 \times 0.000 2) = 1:2$, 设 IO_x^- 中 I 元素的化合价为 y 价, 根据得失电子守恒: $1 \times (y+1) = 2 \times (7-4)$, 解得 $y = +5$, 根据离子所带电荷数等于正、负化合价的代数和知 $x = 3$, 反应②的离子方程式是 $\text{I}^- + 2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} 2\text{MnO}_2\downarrow + \text{IO}_3^- + 2\text{OH}^-$, 正确; C 项, 已知 MnO_4^- 的氧化性随酸性减弱而减弱, 对比反应①和②的产物, I^- 的还原性随酸性减弱而增强, 错误; D 项, 根据反应①和②的离子方程式知, 反应①消耗 H^+ 、产生水, pH 增大, 反应②产生 OH^- 、消耗水, pH 增大, 错误。

3. (1) $4\text{Ag} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \xrightarrow{\quad} 4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ (2) 纳米 Ag 表面生成 Ag_2O , 使 Ag^+ 浓度降低

解析: (1) 根据题图可知, O_2 为氧化剂, 在 H^+ 存在下与 Ag 反应生成 Ag^+ , 离子方程式为 $4\text{Ag} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \xrightarrow{\quad} 4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ 。(2) 若溶解氧浓度过高, 可能会在纳米 Ag 表面生成 Ag_2O , 包裹纳米 Ag, 使 Ag^+ 浓度降低, 导致其抗菌性能下降。



解析：滤液 1 中含有 Cu^{2+} 和 H_2SeO_3 ，氧化酸浸时 Cu_2Se 与 H_2O_2 、 H_2SO_4 发生氧化还原反应，生成 CuSO_4 、 H_2SeO_3 和 H_2O ，反应的离子方程式为 $\text{Cu}_2\text{Se} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ 。



解析：“氧化沉钴”过程中发生反应： $\text{MnO}_4^- + 3\text{Co}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2\downarrow + 3\text{Co}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{H}^+$ ，前面加 MnO_2 生成的 Mn^{2+} 也可与 MnO_4^- 反应，离子方程式为 $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$ 。

第 6 讲 物质的量 气体摩尔体积

考点一

1. B 摩尔质量的单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 的摩尔质量为 $282\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，A 错误； $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 的摩尔质量为 $282\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，即 6.02×10^{23} 个 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 分子的质量约为 282 g ，所以 1 个 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 分子的质量约为 $\frac{282}{6.02\times 10^{23}}\text{ g}$ ，B 正确；根据 H 原子守恒可知，1 mol $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 完全燃烧生成 11 mol H_2O ，C 错误；含有 6.02×10^{23} 个碳原子的 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 中约含有 1 mol 碳原子， $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 物质的量约为 $\frac{1}{15}\text{ mol}$ ，D 错误。

2. (1) 32 (2) $0.6N_A$ $2N_A$ (3) 36

(4) $1.1N_A$

解析：(1) CH_3OH 的相对分子质量为 $12+3+16+1=32$ ，其摩尔质量为 $32\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(2) 1 个 H_2O 分子中含有 3 个原子，则 0.2 mol H_2O 中所含原子的物质的量为 $3\times 0.2\text{ mol}=0.6\text{ mol}$ ，其数目为 $0.6N_A$ ；1 个 H_2O 中含有 10 个质子，则 0.2 mol H_2O 中所含质子的物质的量为 $10\times 0.2\text{ mol}=2\text{ mol}$ ，其数目为 $2N_A$ 。(3) 1 mol CH_3OH 所含氢原子的物质的量为 $4\times 1\text{ mol}=4\text{ mol}$ ，含 4 mol 氢原子的水的物质的量为 2 mol，其质量为 $2\text{ mol}\times 18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}=36\text{ g}$ 。

(4) 1 个 CO_2 分子含有 22 个电子，含 $0.1N_A$ 个 O 原子的 CO_2 的物质的量为 0.05 mol，则含有 1.1 mol 电子，故所含电子数为 $1.1N_A$ 。

3. (1) 2 mol (2) 1 mol N_A (3) 10 mol 14 mol

解析：(1) 已知 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 1 mol，则钠离子的物质的量为 2 mol。(2) $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 1 mol，则含有硫酸根离子的物质的量为 1 mol，硫酸根离子的数目为 $1\text{ mol}\times N_A\text{ mol}^{-1}=N_A$ 。(3) $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 1 mol，则含有结晶水的物质的量为 10 mol，含有氧原子的物质的量为 $(4+10)\times 1\text{ mol}=14\text{ mol}$ 。

考点二

1. D 由 $pV=nRT$ 知，压强和温度增大相同倍数，1 mol 气体体积也可以为 22.4 L，因此当 N_A 个 O_2 所占的体积约为 22.4 L 时，不一定处于标准状况下，A 错误；在标准状况下，1 mol 稀有气体的体积约为 22.4 L，与气体由几个原子组成没有关系，B 错误；决定气体的体积大小的主要因素为粒子数目和粒子间的距离，标准状况下 1 mol N_2O 气体的体积约为 22.4 L，在其他温度和压强下其体积也可能为 22.4 L，C 错误。

2. A $a\text{ g}$ 该气体的物质的量 $n=\frac{b}{4N_A}\text{ mol}$ ，该气体摩尔质量 $M=\frac{m}{n}=\frac{ag}{\frac{b}{4N_A}\text{ mol}}=\frac{4aN_A}{b}\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，11.2 L 该气体的物质的量

$n=\frac{V}{V_m}=\frac{11.2\text{ L}}{22.4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}}=\frac{11.2}{22.4}\text{ mol}$ ，对应质量 $m=n\cdot M=\frac{11.2}{22.4}\text{ mol}\times \frac{4aN_A}{b}\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}=\frac{44.8aN_A}{bc}\text{ g}$ 。

3. (1) $56.6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2) $106\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (3) 64

解析：(1) 若 $n(\text{丙烷}):n(\text{丁烷})=1:9$ ，则该混合物的平均摩尔质量为

$$\frac{1\text{mol} \times 44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} + 9\text{mol} \times 58\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1\text{mol} + 9\text{mol}} = 56.6\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}。 (2) \text{ 根据质量守恒定律 } m(\text{C}) = 16\text{g} + 20\text{g} - 31.76\text{g} = 4.24\text{g}, M(\text{C})$$

$$= \frac{m}{n} = \frac{4.24\text{g}}{0.04\text{mol}} = 106\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}。 (3) M = \rho \times 22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.857\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \times 22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 64\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

4. A 当隔板静止时, 代表隔板两侧气体的压强相等, 容器恒温, 所以处于同温同压的环境, 同温同压下, 气体的密度比等于其摩尔质量的比。A、C 内的气体密度相等, 所以气体 X、Y 的摩尔质量相等。题目中通入的三种气体的质量相等, 所以 X、Y 物质的量一定相等, A 错误; X、Y 物质的量一定相等, 即分子数相等, B 正确; X、Y 物质的量一定相等, 同温同压下体积一定相等, C 正确; A、C 内的气体密度相等, 所以气体 X、Y 的摩尔质量相等, D 正确。

5. C 同温同压下, $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2}$, 根据左右气体体积之比为 4:1 可知, 右边 CO 和 CO₂ 的总物质的量为 1 mol, 设 $n(\text{CO}) = x$, $n(\text{CO}_2) = y$, $x + y = 1\text{mol}$, $28x + 44y = 32\text{g}$, 联立计算出 $x = 0.75\text{mol}$, $y = 0.25\text{mol}$, 由分子数之比等于物质的量之比可知, 右边 CO 与 CO₂ 分子数之比为 0.75:0.25 = 3:1, A 正确; 左边抽出 1 mol N₂ 时, 剩余的 N₂ 为 3 mol, 和右侧 1 mol 的混合气体的体积之比等于物质的量之比, 所以左右两边体积比为 3:1, B 正确; 同温同压下, $\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}$, 右侧气体平均相对分子质量为 $28 \times \frac{0.75}{1} + 44 \times \frac{0.25}{1} = 32$, 则相同条件下, 右侧气体密度是相同条件氧气密度的 $\frac{32}{32} = 1$ 倍, C 错误; 若改变右边 CO 和 CO₂ 的充入量而使隔板处于距离右端 $\frac{1}{3}$ 处, 根据同温同压下, $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2}$ 可知, 右边 CO 和 CO₂ 的总物质的量为 4 mol, 同温同体积下, $\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1}{p_2}$, 可以计算出保持温度不变, 则前后两次充入情况容器内的压强之比为 $\frac{(1+4)\text{mol}}{(2+4)\text{mol}} = 5:6$, D 正确。

考点三

关键能力培养

1. C 25℃、101 kPa 为非标准状况, 不能用 22.4 L·mol⁻¹ 计算 H₂ 中的质子数, A 错误; 标准状况下, 22.4 L (即 1 mol) $^{14}_7\text{N}_2$ 分子中含中子数为 $(14-7) \times 2N_A = 14N_A$, B 错误; 标准状况下, 11.2 L CO 和 H₂ 的混合气体为 0.5 mol, 分子数为 0.5N_A, C 正确; 在标准状况下, SO₃ 为固态, 不能计算出 2.24 L SO₃ 的物质的量, 故不能计算其电子数目, D 错误。

2. C 条件为高温, 不是标准状况, 不能直接用 22.4 L·mol⁻¹ 计算气体体积, A 错误; CH₃OH 中含 3 个 C—H, 32 g CH₃OH 中含 C—H 键数为 $\frac{32\text{g}}{32\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 3 \times N_A = 3N_A$, B 错误; 1 个 CHCl₃ 分子中含有 3 个 C—Cl 键, C 正确; NH₄⁺ 中存在 4 个 N—H 共价键, 1 mol NH₄Cl 含有的共价键数目为 4N_A, D 错误。

3. C 溶液中存在 1 mol Na⁺、1 mol Cl⁻ 和 H₂O 等, 所含电子数大于 28N_A, A 错误; 溶液中 AlCl₃ 为 2.0 mol, 由于 Al³⁺ 水解, Al³⁺ 的数目小于 2.0N_A, B 错误; pH=2 的溶液中, $c(\text{H}^+) = 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 1 L 溶液中的 H⁺ 数目为 10⁻²N_A, 即 0.01N_A, C 正确; HCO₃⁻ 会发生水解和电离, 则 1 mol NaHCO₃ 溶液中 HCO₃⁻ 数目小于 N_A, D 错误。

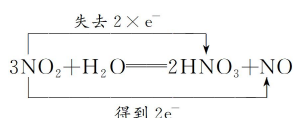
4. B 标准状况下, 11.2 L Cl₂ 的物质的量为 0.5 mol, 通入水中后只有一部分 Cl₂ 与水反应生成 H⁺、Cl⁻ 和 HClO, 所以溶液中 Cl⁻ 数小于 0.5N_A, B 不正确。

5. A CH₃CH₂OH 中 2 个 C 和 1 个 O 均以 sp³ 方式杂化, 23 g 乙醇为 0.5 mol, sp³ 杂化的原子数为 3 × 0.5N_A = 1.5N_A, A 错误; XeF₄ 中氙的孤电子对数为 $\frac{8-1 \times 4}{2} = 2$, 价层电子对数为 4 + 2 = 6, 则 0.5 mol XeF₄ 中氙的价层电子对数为

6. $0.5N_A = 3N_A$, B 正确; 1 个 $\left[\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{O} & & \text{OH}_2 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{Cu} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{H}_2\text{O} & & \text{OH}_2 \end{array} \right]^{2+}$ 中含有 4 个配位键, C 正确; 1 个 N_2 分子中含 2 个 π 键, 则 1 mol N_2 中 π 键数目为 $2N_A$, D 正确。

6. D 没有标明气体的标准状况, 不能计算, A 错误; 抓题干“总数”, 意为“ $\text{C}=\text{C}$ 中的 π 键和 $\text{H}-\text{H}$ ”断裂之和, 断裂的共价键总数为 $2N_A$, B 错误; 反应性质分析错误, CH_4 与 Cl_2 反应生成 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 (氯仿)、 CCl_4 和 HCl 等一系列混合物, C 错误。

7. C 苯甲酸分子中含 7 个碳, 由元素守恒, 0.20 mol 苯甲酸完全燃烧生成 CO_2 的分子数目是 $1.4N_A$, A 正确; 无论是生成 MgO 还是 Mg_3N_2 , Mg 均转化为 Mg^{2+} , 以此为准进行计算, 故转移电子数为 $\frac{1.2 \text{ g}}{24 \text{ g mol}^{-1}} \times 2 \times N_A \text{ mol}^{-1} = 0.1N_A$,



B 正确; 该反应为歧化反应, , 3 mol NO_2 参与反应时, 转移的电子数为 $2N_A$, C 错误; 2.4 g 镁条在空气中充分燃烧, 镁被氧化为 +2 价, 故转移的电子数目为 $0.2N_A$, D 正确。

【高考真题体验】

1. A NO_2^- 中 N 为 +3 价, X、Y 均为氮氧化物, 由题图可知, NO_2^- 经三步还原转化为 N_2 , 则 X 为 NO , Y 为 N_2O , 标准状况下 2.24 L NO 和 N_2O 混合气体的物质的量为 0.1 mol, 故氧原子数为 $0.1N_A$, A 项正确; 由 HNO_2 的电离常数知, HNO_2 为弱酸, 1 L 0.1 mol·L⁻¹ NaNO_2 溶液中, 由于 NO_2^- 发生水解, 故 NO_2^- 数小于 $0.1N_A$, B 项错误;

NH_2OH 转化为 NO_2^- 时, N 由 -1 价升高为 +3 价, 3.3 g NH_2OH 的物质的量为 0.1 mol, 完全转化为 NO_2^- 时, 转移的电子数为 $0.4N_A$, C 项错误; 1 个 N_2 分子中含有 10 个价电子, 2.8 g N_2 的物质的量为 0.1 mol, 含有的价电子总数为 N_A , D 项错误。

2. A CO_2 的结构式为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, 44 g (1 mol) CO_2 中 σ 键的数目为 $2N_A$, A 正确; KO_2 晶体中含有的离子为 K^+ 、 O_2^- , 故 1 mol KO_2 晶体中离子数目为 $2N_A$, B 错误; 该溶液中 K_2CO_3 的物质的量为 1 mol, 由于 CO_3^{2-} 在溶液中发生水解反应, 故溶液中 CO_3^{2-} 的数目小于 N_A , C 错误; 根据题给反应可知, KO_2 参与反应产生 O_2 时, O 的化合价由 $-\frac{1}{2}$ 升高为 0 价, 故存在关系式: $\text{O}_2 \sim e^-$, 则转移 1 mol 电子时, 生成 1 mol O_2 , 即生成 O_2 的数目为 N_A , D 错误。

3. A 1 个 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 分子中含有 3 个 σ 键, 26 g $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 的物质的量为 1 mol, 含有 σ 键的数目为 $3N_A$, A 项正确; 1 L 1 mol·L⁻¹ NH_4NO_3 溶液中 NH_4^+ 会发生水解, 其数目小于 N_A , B 项错误; 1 mol CO 和 H_2 的混合气体含有的分子数目为 N_A , C 项错误; 没有指明是否处于标准状况, 无法计算转移电子数, D 项错误。

4. D SO_2 在标准状况下为气体, 11.2 L SO_2 的物质的量为 0.5 mol, 其原子总数为 $1.5N_A$, A 错误; SO_3^{2-} 在溶液中会水解, 故 SO_3^{2-} 数目小于 $0.01N_A$, B 错误; 反应①为 $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, 则 3.4 g (0.1 mol) H_2S 反应生成的硫原子数目为 $0.15N_A$, C 错误; 反应②为 $3\text{S} + 6\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} 2\text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$, 每 3 mol S 发生反应转移 4 mol 电子, 其中 2 mol S 被还原, 则每生成 1 mol 还原产物 S^{2-} , 转移 2 mol 电子, D 正确。

第 7 讲 物质的量浓度

考点一

1. C A项, 没有溶液体积, 不能计算 SO_4^{2-} 数目, A 错误; 原溶液中, $c(\text{NO}_3^-) = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 稀释过程中 $n(\text{NO}_3^-)$ 不变, 设稀释后溶液中 NO_3^- 浓度为 c , 则 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times a \times 10^{-3} \text{ L} = b \times 10^{-3} \text{ L} \times c$, 解得 $c = \frac{10a}{b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; $200 \text{ mL } 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 溶液中 Cl^- 的个数为 $0.2 \text{ L} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \times N_A = 0.08 N_A$, C 正确; 从 100 mL 硫酸溶液中取出 10 mL , 其浓度保持不变, D 错误。

2. $\frac{125m}{36V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解析: $m \text{ g Al}^{3+}$ 的物质的量为 $n(\text{Al}^{3+}) = \frac{mg}{27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{m}{27} \text{ mol}$, 根据关系式 $2\text{Al}^{3+} \sim 3\text{SO}_4^{2-}$ 得 $V \text{ mL}$ 溶液中 SO_4^{2-} 的物质的量为 $n(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{3}{2} \times \frac{m}{27} \text{ mol} = \frac{m}{18} \text{ mol}$, 取 $\frac{V}{4} \text{ mL}$ 该溶液用水稀释至 $4V \text{ mL}$, 稀释后溶液中 SO_4^{2-} 的物质的量浓度为 $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{\frac{m}{18} \text{ mol} \times \frac{1}{4}}{4V \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{125m}{36V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. C 天平的精度为 0.1 g , 配制 $1 \text{ L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液时, 用天平称量 5.9 g NaCl 固体, A 错误; 将标准状况下 22.4 L HCl 溶于 1 L 水中, 所得溶液的体积不是 1 L , 所得盐酸的浓度不是 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; 25.0 g 胆矾的物质的量为 0.1 mol , 溶于水后配成 100 mL 溶液, 所得溶液的物质的量浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; $78 \text{ g Na}_2\text{O}_2$ 的物质的量为 1 mol , 将 $78 \text{ g Na}_2\text{O}_2$ 溶于水得到 1 L 溶液, 生成 NaOH 的物质的量为 2 mol , 其物质的量浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

4. D 溶质的质量分数: $w = \frac{a}{a+b} \times 100\%$, A 错误, C 错误; 溶质的物质的量浓度: $c = \frac{n}{V} = \frac{1000\rho w}{M} = \frac{1000\rho a}{M(a+b)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误, D 正确。

5. (1) $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2) $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(3) ①4.0 0.04 ②89.6

解析: (1) $100 \text{ mL } 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中 Na^+ 的物质的量浓度与溶液体积无关, 是 Na_2SO_4 浓度的 2 倍, 则 $c(\text{Na}^+) = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(2) $n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Ba}^{2+}) = 0.2 \text{ L} \times 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.18 \text{ mol}$, 所以 $n(\text{Al}^{3+}) = 0.18 \text{ mol} \times \frac{2}{3} = 0.12 \text{ mol}$, 则 100 mL 溶液中 $c(\text{Al}^{3+}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 原溶液中, $c(\text{Al}^{3+}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) ①根据 $c = \frac{1000\rho w}{M}$ 得, $c(\text{NaClO}) = \frac{1000 \times 1.19 \times 25\%}{74.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 根据稀释前后溶质的物质的量不变, 有 $100 \text{ mL} \times 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 100 \text{ mL} \times 100 \times c(\text{NaClO})$, 解得稀释后 $c(\text{NaClO}) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Na}^+) = c(\text{NaClO}) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。②一瓶该“84”消毒液含有的 $n(\text{NaClO})$ 约为 $1 \text{ L} \times 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.0 \text{ mol}$, 根据反应 $\text{CO}_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{HClO}$ 可知, 吸收 CO_2 的物质的量最多为 4.0 mol , 即标准状况下 $V(\text{CO}_2)$ 约为 $4.0 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 89.6 \text{ L}$, 则最多能吸收约 89.6 L 的 CO_2 。

考点二

1. B NaOH 具有吸水性、腐蚀性, 称量 NaOH 固体应该在玻璃仪器中称量, 不能在纸上称量, A 错误; C 项, 上下翻转摇匀容量瓶中的溶液时应双手控制好容量瓶, C 错误; 烧杯中溶液沿玻璃棒引流注入容量瓶中, 玻璃棒下端应伸入刻度线以下, D 错误。

2. C $420 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液, 需要 NaCl 的质量为 $500 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.925 \text{ g}$, A 错误; “操作 3”中烧杯、玻璃棒需用蒸馏水洗涤 2~3 次, B 错误; “操作 4”中若仰视容量瓶刻度线, 导致加水偏多, V 偏大, 所以 NaCl 溶液浓度偏低, C 正确; 摇匀后发现液面低于刻度线, 属于正常情况, 不应该再补加蒸馏水, D 错误。

3. A 称量时左盘低右盘高, KMnO_4 质量偏大, 物质的量偏大, 所配溶液浓度偏高; 定容时仰视容量瓶刻度线, 溶液体积偏大, 所配溶液浓度偏低; 砝码破损, KMnO_4 质量偏小, 物质的量偏小, 所配溶液浓度偏低; 摇匀后见液面下降, 再加水至刻度线, 溶液体积偏大, 所配溶液浓度偏低。

教考衔接 1 配制一定物质的量浓度的溶液

研真题扣教材

【考题】使样品转移完全 盖好瓶塞, 反复上下颠倒摇匀

解析: 操作 a 为洗涤玻璃棒和烧杯并将洗涤液转移至容量瓶中, 重复 3 次是为了将残留的溶质全部转移至容量瓶中。定容后要将溶液混合均匀, 具体操作: 左手食指按住塞子, 其余手指拿住瓶颈标线以上部分, 右手托住瓶底, 将瓶倒转并摇动, 再倒转过来, 如此反复上下倒置多次, 使溶液充分混合均匀。

练思维提素能

A 称取胆矾晶体的质量为 $0.1 \text{ L} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.5 \text{ g}$, 并在烧杯中加水溶解, A 正确; 容量瓶使用前应用蒸馏水洗涤, 由于定容时也需要加蒸馏水, 所以无需干燥, B 不正确; 仰视会导致所配溶液体积偏大, 浓度偏低, C 不正确; 摇匀后发现液面低于刻度线后不应加水, 如果加水, 溶液体积偏大, 将导致所配溶液浓度偏低, D 不正确。

【高考真题体验】

1. D 配制一定物质的量浓度的溶液时, 俯视刻度线定容会使溶液的体积偏小, 导致所配溶液浓度偏大, A 正确; 转移溶液时玻璃棒应该伸入容量瓶刻度线以下, B 正确; 进行容量瓶检漏时, 倒置一次, 然后玻璃塞旋转 180° 后再倒置一次, C 正确; 配制一定物质的量浓度的溶液时, 玻璃棒引流低端应该在容量瓶刻度线以下; 定容阶段, 当液面在刻度线以下约 1 cm 时, 应改用胶头滴管滴加蒸馏水, D 错误。

2. 分液漏斗、球形冷凝管

解析: 由 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制 CuSO_4 溶液, 称量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量, 用到电子天平, 溶解晶体用到烧杯, 加水用到量筒, 故不需要的是分液漏斗、球形冷凝管。

3. (1) 5.0 (2) C

解析: (1) 根据配制前后溶质的物质的量不变, 列式: $c_1 V_1 = c_2 V_2$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.250 \text{ L} = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_2$, 得 $V_2 = 0.0050 \text{ L} = 5.0 \text{ mL}$ 。(2) 振荡时应用瓶塞塞住容量瓶口, 不可用手指压住容量瓶口, A 项错误; 定容时眼睛应该平视刻度线且胶头滴管的尖嘴不能插入容量瓶内, B 项错误; 转移溶液时用玻璃棒引流, 且玻璃棒下端紧靠在容量瓶刻度线以下的内壁上, C 项正确; 缺少另一只手托住瓶底, D 项错误。

第 8 讲 化学计算常用方法

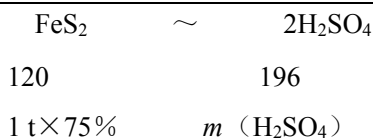
1. A Cu 、 CuO 、 Fe_2O_3 的混合物中加入 $100 \text{ mL } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液, 恰好使混合物完全溶解, 所得溶液中不含 Fe^{3+} , 溶液中溶质为 CuCl_2 、 FeCl_2 , 该反应过程中, 盐酸与 Fe_2O_3 、 CuO 恰好反应, 生成 FeCl_3 、 CuCl_2 和 H_2O , 生成的 FeCl_3 与 Cu 恰好反应转化为 CuCl_2 、 FeCl_2 。由水的分子式 H_2O 可知, 氧化物中 $2n(\text{O}) = n(\text{HCl}) = 0.1 \text{ L} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1 \text{ mol}$, 故 $n(\text{O}) = 0.05 \text{ mol}$, 若用过量的 CO 在高温下还原相同质量的原混合物, 固体减少的质量为氧化物中氧元素的质量, 所以固体减少的质量为 $0.05 \text{ mol} \times 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.8 \text{ g}$, 选 A。

2. 0

解析: 由题意知, S 元素由 $+4$ 价 $\rightarrow +6$ 价, 假设反应后 X 的化合价为 $+x$ 价, 根据得失电子守恒关系可得, $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times (5-x) = 0.03 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (6-4)$, 解得 $x=0$ 。

3. 1.25

解析: 根据硫元素守恒可列关系式:



解得： $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.225\text{ t}$ 。可得 98% 的浓硫酸质量为 $\frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{98\%} = 1.25$ (吨)。

4. 67.3%

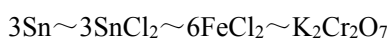
解析：由题意可得有关反应方程式为 $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\quad} \text{Na}_2\text{MnO}_4$, $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \xrightarrow{\quad} 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$,

$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \xrightarrow{\quad} \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$, 则有关系式 $\text{MnO}_2 \sim \text{MnO}_4^{2-} \sim \frac{2}{3}\text{MnO}_4^- \sim \frac{10}{3}\text{Fe}^{2+}$, 故 $w(\text{MnO}_2) =$

$$\frac{\frac{3}{10}c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{MnO}_2)}{m(\text{试样})} \times 100\% = \frac{0.100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.025\text{ L} \times \frac{3}{10} \times 87\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.100\text{ g}} \times 100\% \approx 67.3\%。$$

5. 93.2%

解析：Sn 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的物质的量的关系：



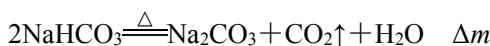
$$\begin{array}{ccc} 3 \times 119\text{ g} & & 1\text{ mol} \\ x & & 0.100 \times 0.016\text{ mol} \end{array}$$

$$x = \frac{3 \times 119\text{ g} \times 0.100 \times 0.016\text{ mol}}{1\text{ mol}} = 0.5712\text{ g},$$

$$w(\text{Sn}) = \frac{0.5712\text{ g}}{0.613\text{ g}} \times 100\% \approx 93.2\%。$$

$$6. \frac{84w_2 - 53w_1}{31w_1} \times 100\%$$

解析：由题意知 $(w_1 - w_2)\text{ g}$ 应为 NaHCO_3 分解生成的 CO_2 和 H_2O 的质量，设样品中 NaHCO_3 的质量为 $x\text{ g}$, 由此可得如下关系：



$$\begin{array}{ccc} 2 \times 84 & & 62 \\ x & & w_1 - w_2 \end{array}$$

$$\text{则 } x = \frac{84(w_1 - w_2)}{31},$$

$$\text{故样品纯度为 } \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{样品})} = \frac{w_1 - x}{w_1} \times 100\% = \frac{84w_2 - 53w_1}{31w_1} \times 100\%。$$

对接高考 4 高考中的热重曲线分析

分类突破

【典例 1】2 : 1, 8.84 mg $\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$ 的物质的量为 $4 \times 10^{-5}\text{ mol}$, 550~600 °C 时, 固体分解产生 H_2O 与 CO_2 , 质量共减少 1.24 mg, 其中 $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 10^{-5}\text{ mol}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 0.36\text{ mg}$, 则 $m(\text{CO}_2) = 1.24\text{ mg} - 0.36\text{ mg} = 0.88\text{ mg}$, $n(\text{CO}_2) = 2 \times 10^{-5}\text{ mol}$, $n(\text{CO}_3^{2-}) = 2 \times 10^{-5}\text{ mol}$, $n(\text{Nd}^{3+}) : n(\text{CO}_3^{2-}) = 2 : 1$

解析： $n[\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3] = \frac{8.84 \times 10^{-3}\text{ g}}{221\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4 \times 10^{-5}\text{ mol}$, 其中 $n(\text{OH}^-) = 4 \times 10^{-5}\text{ mol}$, 550~600 °C 时, $\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$

转化成 $\text{Nd}_a\text{O}_b(\text{CO}_3)_c$, 质量减少 $8.84\text{ mg} - 7.60\text{ mg} = 1.24\text{ mg}$, 焙烧产物中不含有 H 元素, 则根据 $2\text{OH}^- \sim \text{H}_2\text{O}$, 焙烧过程中生成的 H_2O 的质量为 $\frac{1}{2} \times 4 \times 10^{-5}\text{ mol} \times 18\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10^3\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} = 0.36\text{ mg}$, 则生成的 CO_2 的质量为 $1.24\text{ mg} - 0.36\text{ mg} = 0.88\text{ mg}$, 由 $\text{CO}_3^{2-} \sim \text{CO}_2$ 知, 发生反应的 CO_3^{2-} 为 $\frac{0.88 \times 10^{-3}\text{ g}}{44\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2 \times 10^{-5}\text{ mol}$, 起始固体中含有 $n(\text{CO}_3^{2-})$

$=n[\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3]=4\times 10^{-5}\text{ mol}$, 则剩余固体中 $n(\text{CO}_3^{2-})=4\times 10^{-5}\text{ mol}-2\times 10^{-5}\text{ mol}=2\times 10^{-5}\text{ mol}$, 焙烧过程中, Nd 不会减少, 则剩余固体中 $n(\text{Nd}^{3+})=4\times 10^{-5}\text{ mol}$, 故产物中 $n(\text{Nd}^{3+}):n(\text{CO}_3^{2-})=(4\times 10^{-5}\text{ mol}):(2\times 10^{-5}\text{ mol})=2:1$ 。

【典例 2】 $\frac{Mw\%}{18}$ 偏大

解析: 由题干可知, 十二钨硅酸晶体的物质的量为 $\frac{m}{M}\text{ mol}$, 失去的全部结晶水的物质的量为 $\frac{mw\%}{18}\text{ mol}$, 故 $n=\frac{\frac{mw\%}{18}}{\frac{m}{M}}=\frac{Mw\%}{18}$; 若样品未充分干燥, 则加热时失重偏高, 会导致 n 的值偏大。

【典例 3】 4 1

解析: 由图可知, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{\quad}\text{FeSO}_4$ 即 7 个结晶水完全失去时失重比为 45.3%, 则失重比为 19.4% 时, 失去的结晶水数目为 $\frac{19.4\%\times 7}{45.3\%}\approx 3$, 故 $x=7-3=4$, 同理可推出 $y=7-\frac{38.8\%\times 7}{45.3\%}\approx 1$ 。

【典例 4】 CoO Co_3O_4 和 Co_2O_3

解析: $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的摩尔质量为 $93\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 设 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的物质的量为 1 mol , 则 C 点 1000°C 时失重的质量为 $1\text{ mol}\times 93\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\times (100\%-80.65\%)\approx 18\text{ g}$, 即 $1\text{ mol H}_2\text{O}$, 根据质量守恒定律, 反应的化学方程式为 $\text{Co}(\text{OH})_2\stackrel{\Delta}{\longrightarrow}\text{CoO}+\text{H}_2\text{O}$ 。1000℃时剩余固体的成分为 CoO 。B 点 500°C 时失重的质量为 $1\text{ mol}\times 93\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\times (100\%-86.38\%)\approx 12.7\text{ g}$ 。已知 290°C 时 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 已完全脱水, $1\text{ mol Co}(\text{OH})_2$ 脱水成 CoO 时应失重的质量为 18 g , 因为 500°C 时失重的质量不到 18 g , 所以一定有氧气进入, 使钴元素的化合价发生了变化。进入氧原子的物质的量为 $n(\text{O})=\frac{18\text{ g}-12.7\text{ g}}{16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}\approx \frac{1}{3}\text{ mol}$, 即可表述为 $\text{CoO}\cdot\text{O}_{\frac{1}{3}}$, 整理得化学式为 Co_3O_4 。同理, A 点 290°C 时失重的质量为 $1\text{ mol}\times 93\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\times (100\%-89.25\%)\approx 10\text{ g}$, 进入氧原子的物质的量为 $n(\text{O})=\frac{18\text{ g}-10\text{ g}}{16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.5\text{ mol}$, 即可表述为 $\text{CoO}\cdot\text{O}_{0.5}$, 整理得化学式为 Co_2O_3 。所以在 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 范围剩余固体是 Co_3O_4 和 Co_2O_3 的混合物。

【典例 5】 $\text{CuSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{258^\circ\text{C}}\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{O}$

解析: $n(\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O})=\frac{5.0\text{ g}}{250\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.02\text{ mol}$, 含有结晶水的物质的量 $n(\text{H}_2\text{O})=0.02\text{ mol}\times 5=0.1\text{ mol}$, a 点时固体质量为 4.28 g , 失去的结晶水的物质的量为 $\frac{5.0\text{ g}-4.28\text{ g}}{18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.04\text{ mol}$, 则剩余结晶水的物质的量为 0.06 mol , 含有结晶水的个数为 $\frac{0.06\text{ mol}}{0.02\text{ mol}}=3$, a 点对应物质的化学式为 $\text{CuSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 到 b 点时, 质量减少 $5.0\text{ g}-3.56\text{ g}=1.44\text{ g}$, 失去的结晶水的物质的量为 $\frac{1.44\text{ g}}{18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.08\text{ mol}$, 则剩余结晶水的物质的量为 0.02 mol , 含有结晶水的个数为 $\frac{0.02\text{ mol}}{0.02\text{ mol}}=1$, b 点对应物质的化学式为 $\text{CuSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$; 到 c 点时, 质量减少 $5.0\text{ g}-3.2\text{ g}=1.8\text{ g}$, 失去的结晶水的物质的量为 $\frac{1.8\text{ g}}{18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.1\text{ mol}$, 此时失去全部结晶水, 故 258°C 时反应方程式为 $\text{CuSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}\xrightarrow{258^\circ\text{C}}\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 。

【高考真题体验】

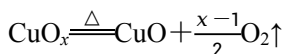
1. D 粗盐提纯涉及的操作及使用的仪器有溶解 (⑥烧杯和玻璃棒)、除杂、过滤 (漏斗、玻璃棒、⑥烧杯)、蒸发结晶 (蒸发皿、⑧酒精灯、玻璃棒)。配制 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液的操作步骤及使用的仪器是称量 (①天平)→溶解 (⑥烧杯和玻璃棒)→移液 (⑥烧杯、玻璃棒、⑤容量瓶)→洗涤 (⑥烧杯、玻璃棒)→定容 (胶头滴管、⑤容量瓶), 本题选 D。

2. SO_3 CuO

解析：由图可知，起始时有 2.5 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，其物质的量是 0.01 mmol，所含结晶水的质量为 0.9 mg，则固体质量剩余 1.6 mg 时所得固体为 CuSO_4 ，加热过程中 Cu 元素的质量不变，则固体质量剩余 0.8 mg 时所得的固体是 CuO ，结合题图 DSC 曲线有两个吸热峰可知，700 °C 发生的反应为 $\text{CuSO}_4 \xrightarrow{\quad} \text{CuO} + \text{SO}_3$ 、 $\text{SO}_3 \xrightarrow{\quad} \text{SO}_2 + \text{O}_2$ ，则生成的氧化物除 SO_2 外，还有 CuO 、 SO_3 。

3. (1) CuO_2 (2) 96.0%

解析：(1) X 为铜的氧化物，设 X 的化学式为 CuO_x ，其在惰性氛围下分解生成黑色氧化物 (CuO)，则：



$$64 + 16x \quad 80$$

$$m \quad n$$

则 $\frac{64+16x}{m} = \frac{80}{n}$ ，又 $\frac{n}{m} = \frac{5}{6}$ ，解得 $x=2$ ，则 X 的化学式为 CuO_2 。(2) CuO_2 中 Cu 为 +2 价、O 为 -1 价，结合已知反应可知， CuO_2 在酸性条件下与 KI 发生反应 $2\text{CuO}_2 + 8\text{I}^- + 8\text{H}^+ = 2\text{CuI} \downarrow + 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ，则 $2\text{CuO}_2 \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，

$$\text{则样品中 } m(\text{CuO}_2) = \frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.00 \times 10^{-3} \text{ L}}{6} \times 2 \times 96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.048 \text{ g}, w(\text{CuO}_2) = \frac{0.048 \text{ g}}{0.0500 \text{ g}} \times 100\% = 96.0\%。$$

4. 97.6%

解析：0.4660 g BaSO_4 的物质的量为 0.002 mol，由 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim \text{BaSO}_4$ 可知，产品中 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 0.002 mol，

$$\text{质量分数} = \frac{0.002 \text{ mol} \times 244 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.5000 \text{ g}} \times 100\% = 97.6\%。$$

$$5. \frac{33.6cV}{a} \%$$

解析：滴定时发生反应： $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ，根据关系式： $6\text{Fe}^{2+} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，计算出铁

$$\text{矿石中铁的含量} = \frac{6 \times 56cV \times 10^{-3}}{a} \times 100\% = \frac{33.6cV}{a} \%$$

第 9 讲 实验常用仪器和实验基本操作

考点一

1. C a 为泥三角、f 为坩埚，泥三角和坩埚均可用于灼烧，而不是蒸发结晶，A 错误；c 为量筒无“0”刻度，d 为酸式滴定管其零刻度在上端，B 错误；b、e、g 分别为蒸馏烧瓶、直形冷凝管和球形分液漏斗，常用于物质的分离，C 正确；d、f、g 分别为酸式滴定管、坩埚和球形分液漏斗，其中只有坩埚在使用前不需检漏外其余在使用前均要检漏，D 错误。

2. C B 项，固体灼烧用坩埚，灼烧氢氧化铝用铁坩埚，B 正确；C 项，乙醇和水互溶，不能用分液漏斗分离，C 错误。

3. (1) b a 饱和食盐水 b (2) 打开止水夹，向长颈漏斗中注入适量蒸馏水 (3) C D B (4) a

考点二

1. C 配制溶液不能在量筒中进行，应在烧杯中溶解配制，A 错误； CuSO_4 废液应先倒入指定废液缸中，再清洗试管，B 错误；用蒸发皿蒸发浓缩 NaCl 溶液，并用玻璃棒不断搅拌，C 正确；长期存放 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液应用密封的细口瓶，容量瓶用于配制溶液，不能长期储存溶液，D 错误。

2. D 洗涤沉淀或晶体的规范操作是沿玻璃棒向漏斗中加蒸馏水至液面浸没沉淀，待水自然流下后，重复操作 2~3 次，A 正确；凡士林常用于玻璃塞或活塞处防止漏水，B 正确；水银有毒，不小心洒在桌面上时应先尽量回收，再用硫粉覆盖，使其转化为硫化汞，C 正确；用盐酸滴定氢氧化钠时，当滴入最后半滴盐酸标准溶液后，溶液由红色变成无色，且半分钟内不变色时才可以判断滴定终点，D 错误。

3. (1) 关闭分液漏斗上的活塞，塞紧瓶塞，把导气管的一端浸入水中，用双手紧握锥形瓶底部，如果观察到导气管口有气泡冒出，而且在松开手后，导管中形成一段稳定的水柱，则证明装置气密性良好（即手捂法）（或向分液漏斗中加入水，关闭止水夹 a，打开分液漏斗上的活塞，水不能顺利滴下，则气密性良好）

(2) 不漏气 加水后试管内气体体积减小，导致压强增大，使长颈漏斗内的水面高出试管内的水面

(3) 无法确定 由于分液漏斗和烧瓶间有橡皮管相连，使分液漏斗中液面上方和烧瓶中液面上方的压强相同，无论装置是否漏气，都不影响分液漏斗中的液体滴入烧瓶

考点三

1. C 浓硝酸见光易分解，需保存在棕色细口瓶中并置于冷暗处，A 正确；氢氧化钠固体能与玻璃中的 SiO_2 反应，故氢氧化钠固体保存在广口塑料瓶中，B 正确；四氯化碳是一种有机溶剂，易挥发，且能够溶解塑料，故其不能保存在广口塑料瓶中，应该保存在细口玻璃瓶中，C 错误；高锰酸钾固体受热后易分解，故需在棕色广口瓶中、阴冷处密封保存，D 正确。

2. D 固体药品存放在广口瓶中，A 正确； Na_2CO_3 溶液显碱性，碱性溶液与 SiO_2 反应生成的可溶性硅酸盐具有黏合性，则不能使用玻璃塞，所以盛放在带橡胶塞的细口瓶中，B 正确；钠、钾及白磷易与空气中的氧气反应，为防止发生意外事故，实验没有用完的金属钠、钾及白磷等必须放回原瓶，C 正确；保存液溴、白磷需要水封。金属钠会和水反应，应该保存在煤油中，D 错误。

3. C 活泼金属能与水反应，燃烧不能用水灭火，可以使用干沙或灭火毯灭火，A 正确；利用沉淀法将重金属离子沉淀，除去重金属离子降低废液的毒性，B 正确；如果不慎将酸沾到皮肤上，应立即用大量水冲洗，然后用 5% 的 NaHCO_3 溶液冲洗，C 错误；有机物利用萃取或者蒸馏分离回收再利用，D 正确。

4. A A 项，Na 金属活泼，易与水剧烈反应，因此要先用乙醇与废弃的 Na 缓慢反应生成乙醇钠，再加水稀释，最后加酸中和至中性才可以排放；B 项，应将含有浓硫酸的废液加入水中进行稀释；C 项，试管中的银镜应用稀硝酸清洗；D 项，白磷着火点低，用此法处理易自燃。

素养提升 3 分水器的原理及应用

素养强化

B 冷凝管的作用是冷凝回流苯和水蒸气，冷凝管可改用球形冷凝管，入水口都为下管口，A 正确；当观察到分水器中水层液面高于支管口时，必须打开旋塞 B 将水放出，而不是苯，B 错误；苯不溶于水，密度比水小，根据分水器的原理可知，工作一段时间后，苯可在烧瓶与分水器中循环流动，C 正确；当分水器中水层不再增多，说明该反应已不再生成水，因此反应完成，D 正确。

【高考真题体验】

1. A 丁烷易燃，属于易燃气体，A 正确；葡萄糖没有腐蚀性，不属于腐蚀类物质，B 错误；浓硫酸是硫酸浓度很大的水溶液，不属于加压气体，C 错误；氯化钡的性质稳定，没有爆炸性，不属于爆炸类物质，D 错误。

2. B 点燃 H_2 之前需要先验纯，以防止混合空气加热发生爆炸，A 正确；活泼金属钾能与水反应，故金属 K 着火时应用干燥的沙土盖灭，B 错误；水银 (Hg) 易挥发、有毒，能和 S 反应生成难溶的 HgS ，C 正确；苯酚有毒，对皮肤有腐蚀性，沾到皮肤上，应立即用乙醇冲洗，再用水冲洗，D 正确。

3. A 调控酸式滴定管的滴加速度，左手拇指、食指和中指轻轻向内扣住玻璃活塞，手心空握，A 项的操作符合规范；用 pH 试纸测定溶液 pH 时不能将 pH 试纸伸入溶液中，B 项操作不规范；加热试管中的液体时，试管中液体体积不能超过试管容积的三分之一，C 项操作不规范；向试管中滴加液体，胶头滴管应该在试管上方竖直悬空，D 项操作不规范。

4. **A** 可溶性钡盐有毒，而硫酸钡无毒，可以在医疗中作为“钡餐”，**A** 错误；钠与水的反应比较剧烈，且有气体生成，故观察它的实验现象时不能近距离俯视，**B** 正确；根据实验室中常见的化学品标识可判断，**C** 正确；硝酸具有腐蚀性且硝酸是挥发性酸，故使用时应注意防护和通风，**D** 正确。

5. **B** 被水蒸气轻微烫伤，先用冷水冲洗一段时间，再涂上烫伤药膏，**A** 正确；稀释浓硫酸时，酸溅到皮肤上，先用水冲洗，再涂上 3%~5% 的 NaHCO_3 溶液，**B** 错误；苯酚有毒，对皮肤有腐蚀性，苯酚不慎沾到手上，先用乙醇冲洗，再用水冲洗，**C** 正确；酒精灯打翻着火时，用湿抹布盖灭，**D** 正确。

6. **D** 配制一定物质的量浓度的溶液时，玻璃棒底端应该在容量瓶刻度线以下；定容阶段，当液面在刻度线以下 1~2 cm 时，应改用胶头滴管滴加蒸馏水，**D** 项不合理。

第 10 讲 物质的检验、分离与提纯

考点一

1. **D** **A** 项， CO_2 能使澄清的石灰水变浑浊， O_2 不能，可鉴别；**B** 项， Na 元素焰色试验显黄色， K 元素焰色试验透过蓝色钴玻璃显紫色，能鉴别；**C** 项， K_2SO_3 具有还原性，还原硝酸生成 NO ， NO 遇到空气变红棕色， KCl 与硝酸不反应，能鉴别；**D** 项，向 Na_2CO_3 溶液和 AgNO_3 溶液中滴加 CaCl_2 溶液都产生白色沉淀，不能鉴别。

2. **C** 根据实验①混合物溶于水，得到澄清透明溶液，而 BaCO_3 难溶于水，即白色固体中一定不含 BaCO_3 ；根据实验②做焰色试验时焰色呈紫色（透过蓝色钴玻璃）可确定含有钾元素，即白色固体中含有 KCl ；结合实验③向溶液中加入碱产生白色沉淀，可知溶液中含有能与 OH^- 反应生成白色沉淀的离子，只能为 Mg^{2+} ，即白色固体的另一成分为 MgSO_4 。

考点二

1. **C** 氯气溶于水生成 HCl 和 HClO ， HCl 与饱和 NaHCO_3 溶液反应生成 CO_2 气体，应该用饱和食盐水除氯气中混有的 HCl ，**A** 错误； CH_2Cl_2 和 CCl_4 沸点不同，用蒸馏的方法分离，蒸馏时温度计水银球应置于蒸馏烧瓶支管口处，**B** 错误； CaCl_2 不水解，用蒸发结晶法蒸干 CaCl_2 溶液可以获取 CaCl_2 晶体，**C** 正确；应采用萃取、分液、蒸馏的方法得到 I_2 ，**D** 错误。

2. **A** 己烯和溴加成后，生成的产物不和己烷分层，不能用分液法分离，**A** 项错误；甲烷和氯气发生取代反应生成的三种液态产物互溶、沸点不同，可以用蒸馏法分离，**B** 正确；油和水是互不相溶的液体，可以用分液法分离，**C** 正确；由于胶粒无法穿过半透膜，因此除去淀粉胶体中混有的 NaCl 杂质可以使用渗析法，**D** 正确。

3. **D** “萃取”过程需振荡、放气、静置分层，**A** 正确；甲基叔丁基醚的密度为 $0.74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，密度比水小，所以要从分液漏斗上口倒出，**B** 正确；“操作 X”是将苯甲醇从有机物中分离出来，可以利用沸点不同用蒸馏的方法将其分离出来；“试剂 Y”的作用是将苯甲酸钾转化为苯甲酸，所以可选用盐酸，**C** 正确；苯甲酸在乙醇中溶解度大于其在水中溶解度，“洗涤”苯甲酸，用蒸馏水的效果比用乙醇好，**D** 错误。

4. (1) 取最后一次洗涤滤液，加入硝酸酸化的 BaCl_2 溶液，若无白色沉淀生成，则已洗净

(2) ① 防止 H_2O_2 分解或防止氨气大量逸出

② $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ③ 取适量最后一次洗涤液于试管中，滴加硝酸酸化的 AgNO_3 溶液，若无沉淀产生，则已洗涤干净

解析：(2) ① 乙中有 H_2O_2 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，若加热会造成 H_2O_2 分解、氨气逸出。② 由题中信息可知，反应物是 CaCl_2 、 H_2O_2 、 NH_3 和 H_2O ，生成物是 NH_4Cl 和 $\text{CaO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，反应的化学方程式为 $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 。③ 溶液中含有 Cl^- ，若洗涤液中没有 Cl^- ，说明洗涤干净，所以要检验洗涤液中是否含有 Cl^- ，其检验方法为取最后一次洗涤液少许于试管中，滴加 HNO_3 酸化的 AgNO_3 溶液，若无白色沉淀产生，说明洗涤干净。

素养强化

1. C 已知咖啡因易溶于乙醇，100℃以上开始升华，用乙醇做萃取剂比用水更好，乙醇易挥发，A 正确；蒸馏操作过程中，若发现忘加沸石，应立即停止加热，待烧瓶冷却后再加入沸石，B 正确；咖啡因 100℃以上开始升华，直接蒸馏滤液不能马上得到咖啡因，蒸馏出来的是酒精，咖啡因还留在蒸馏烧瓶内，还要进一步处理才能得到咖啡因，C 错误；本实验中采用索氏提取器的优点是溶剂乙醇可循环使用，能减少溶剂用量，且萃取效率高，D 正确。

2. B 利用 NH_4Cl 固体与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体反应制备 NH_3 时，应使用固和固混合加热型装置，而安全漏斗中加入的是液体，且装置未加热，不能用于制取 NH_3 ，A 不正确；将稀硫酸与药金（含 Zn、Cu）混合后，Zn 与稀硫酸发生反应，通过测定产生气体的体积，或测定未反应固体的质量，可测定药金（含 Zn、Cu）的组成，B 正确；用氯仿萃取碘水中的碘时，需使用分液漏斗，而图中仪器为恒压滴液漏斗，C 不正确；纯化丙烯酸甲酯（含少量甲醇等），常利用沸点的差异，采用蒸馏法，而图中仪器常用于液体萃取固体中的有效成分，D 不正确。

【高考真题体验】

1. C 利用有机络合剂把稀土离子从水相富集到有机相为萃取过程，然后进行分液，分液时需要的玻璃装置为分液漏斗和烧杯，C 项正确。

2. B CH_2Cl_2 和 CCl_4 互溶，但二者沸点不同，可用蒸馏法分离，A 正确；苯酚和 NaHCO_3 溶液不互溶，采用分液的方法分离，B 错误；将青蒿浸泡在有机溶剂中得到提取液，利用合适的萃取剂可以将提取液中的青蒿素提取出来，也可以利用不同溶质在色谱柱上的保留时间不同将青蒿素固定在色谱柱上，然后利用极性溶剂将青蒿素洗脱下来，C 正确；利用苯甲酸在水中的溶解度随温度变化较大的特点，采用重结晶法进行提纯，D 正确。

3. B 步骤 I 中，加入足量碳酸钠溶液发生的反应为碳酸钠溶液与碘反应得到含有碘化钠和碘酸钠的混合溶液，则充分反应后，上下两层均为无色，上层为含有碘化钠和碘酸钠的混合溶液，下层为四氯化碳，则分液时应从分液漏斗上口倒出溶液 A，A 正确，B 错误；向溶液 A 中加入硫酸的目的是使碘化钠和碘酸钠发生归中反应生成硫酸钠和碘，则试剂 X 可用硫酸，C 正确；碘受热会发生升华，所以实验制得的粗碘可用升华法进一步提纯，D 正确。

4. D 从含有 I_2 的 NaCl 固体中提取 I_2 ，用 CCl_4 溶解、萃取、分液后， I_2 仍然溶在四氯化碳中，没有提取出来，A 错误；提纯乙酸乙酯用饱和 Na_2CO_3 溶液洗涤，B 错误；用 NaOH 标准溶液滴定未知浓度的 CH_3COOH 溶液，反应到达终点时生成 CH_3COONa ，溶液呈碱性，用在碱性条件下变色的酚酞作指示剂，不能用甲基橙作指示剂，C 错误；从明矾过饱和溶液中快速析出晶体，可以用玻璃棒摩擦烧杯内壁，在烧杯内壁产生微小的玻璃微晶来充当晶核，D 正确。

5. C DMF 即 *N,N*-二甲基甲酰胺，对人体有危害，反应须在通风橱中进行，A 正确；减压蒸馏利用沸点不同，去除 CH_3OH 、5-氧代己酸甲酯和 DMF，可以提纯中间产物，B 正确；减压蒸馏后不能趁热加入盐酸，因为盐酸具有挥发性，C 错误；1,3-环己二酮不含有亲水基团，不溶于水，可用少量冰水洗涤产物，除去盐酸等物质，D 正确。

6. (1) 恒压滴液漏斗 增大 SO_2 的溶解度、增大 H_2SO_3 的浓度，同时为步骤 II 提供低温 (2) 防止过多的 MnO_2 与 H_2SO_3 反应生成 MnSO_4 ，同时防止反应太快、放热太多而不利于控制温度低于 10℃ (3) 除去过量的 SO_2 （或 H_2SO_3 ）

(4) 静置，向上层清液中继续滴加几滴饱和 Na_2CO_3 溶液，若不再产生沉淀，则说明 Mn^{2+} 已沉淀完全 (5) D A E

解析：(1) 仪器 a 为恒压滴液漏斗；冰水浴可增大 SO_2 气体在水中的溶解度，增大 H_2SO_3 的浓度，同时便于步骤 II 中控制温度低于 10℃。(2) 由于 MnO_2 氧化性较强，故分数次加入 MnO_2 可防止 MnO_2 与 H_2SO_3 反应，生成 S 元素价态更高的 MnSO_4 ，且可避免反应过快、放热过多，利于控制反应温度。(3) 步骤 III 中滴加饱和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$

溶液可除去过量的 SO_3^{2-} ，防止后续步骤中 H_2SO_3 与 Na_2CO_3 溶液反应，增加 Na_2CO_3 溶液的用量，同时防止产品中混有杂质。（4）若 Mn^{2+} 已沉淀完全，则向上层清液中继续滴加几滴饱和 Na_2CO_3 溶液，不再产生沉淀。（5）由实验方案可知，步骤 V 为从溶液中得到含结晶水晶体的过程，用酒精灯加热时，需用玻璃棒不断搅拌，以防止液体飞溅，至蒸发皿中出现少量晶体，停止加热，等待冷却结晶，随后过滤、洗涤、干燥即可得到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

第 11 讲 钠及其化合物 碱金属

考点一

1. A A 项，钠和乙醇、水都能反应产生无色气体，无法证明乙醇中含有水，错误。
2. A 钠与水、二氧化碳均能发生反应，钠着火时不能用泡沫灭火器灭火，可用干沙土盖灭，A 错误。

考点二

1. A Na_2O_2 与 H_2O 反应生成 NaOH 和 O_2 ， Na_2O 与 H_2O 反应只生成 NaOH ，通过测量产生气体的体积测定 Na_2O_2 样品（含少量氧化钠）的纯度，A 正确； Na_2O_2 与水反应生成 O_2 ，会引入新的杂质，B 错误；题目中没有说明 Na_2O 和 Na_2O_2 的物质的量，不能计算阴离子的物质的量，C 错误； Na_2O 加入酚酞溶液中， Na_2O 与 H_2O 反应生成 NaOH ，溶液变红， Na_2O_2 加入酚酞溶液中，与水反应生成 NaOH ，溶液也会变红，但 Na_2O_2 具有漂白性，会使变红的溶液褪色，D 错误。
2. D Na_2O_2 与水反应生成 NaOH 和 O_2 ，化学方程式为 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2\uparrow$ ，推知生成 0.1 mol O_2 转移的电子数为 $0.2N_A$ ，A 正确； $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ ，2 mol CO_2 参加反应生成 1 mol O_2 ，固体物质质量增加，B 正确； Na_2O_2 中的 O 元素是 -1 价，在与 CO_2 、 H_2O 的反应中，其化合价都是既升高又降低， Na_2O_2 既作还原剂又作氧化剂，C 项正确； Na_2O_2 与水反应时，化学方程式为 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2\uparrow$ ，即消耗 1 mol Na_2O_2 时转移 1 mol 电子，D 项错误。
3. D 该同学在研究 Na_2O_2 的性质时运用了观察实验现象等观察法，进行了 Na_2O_2 与 H_2O 、 HCl 的反应性质的实验法，比较了两个实验的现象等比较法，A 正确；由题干信息可知，反应 I、II 均可使试管壁发烫，故均为放热反应，B 正确；根据反应 II 即 Na_2O_2 与浓盐酸反应，实验现象推测生成的气体中可能含有 Cl_2 （呈黄绿色），也可能是 ClO_2 黄绿色气体，C 正确；反应 I 的化学方程式为 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2\uparrow$ ，原反应方程式 H 原子不守恒，D 错误。
4. C $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2\uparrow$ ，则②中的大量气泡主要成分不是氢气而是氧气，A 错误；由于 Na_2O_2 与水反应生成了 NaOH ，则③中溶液变红，说明有碱性物质生成，B 错误；由于 Na_2O_2 与水反应过程中可能生成强氧化性物质 H_2O_2 ，④中现象可能是由于溶液中含有强氧化性物质造成的，C 正确；由于 Na_2O_2 与水反应过程中可能生成强氧化性物质 H_2O_2 ， H_2O_2 在 MnO_2 的催化下发生分解产生 O_2 ，即⑤中 MnO_2 的主要作用是催化 H_2O_2 分解，D 错误。

考点三

1. B 向 NaHCO_3 溶液和 Na_2CO_3 溶液中滴入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液时均有白色沉淀生成，不能用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液鉴别二者，A 错误； NaHCO_3 溶于水吸收热量， Na_2CO_3 溶于水放出热量，试管中温度计示数升高的为 Na_2CO_3 固体，B 正确；用酒精灯加热时，外管温度高，内管温度低， NaHCO_3 受热易分解， Na_2CO_3 受热不易分解，故将 Na_2CO_3 放在外管中，温度高却未分解， NaHCO_3 放在内管中，温度低却分解，证明 Na_2CO_3 的热稳定性强于 NaHCO_3 ，C 错误；加热固体的试管口应略向下倾斜，装置错误，D 错误。
2. B 实验后， Na_2CO_3 溶液和 CaCl_2 溶液恰好反应生成 CaCO_3 和 NaCl ，溶液中的离子主要有 Na^+ 、 Cl^- ，而 NaHCO_3 溶液和 CaCl_2 溶液反应生成 CaCO_3 、 NaCl 、 CO_2 和水， CaCl_2 有剩余，溶液中的离子主要有 Na^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} ，故两者的离子种类不完全相同，B 错误；加入 CaCl_2 后，左侧试管中只有白色沉淀生成，则反应的化学方程式为 Na_2CO_3

+CaCl₂====CaCO₃↓+2NaCl, 右侧试管中有白色沉淀和无色气体产生, 则反应的化学方程式为 2NaHCO₃+

CaCl₂====CaCO₃↓+2NaCl+CO₂↑+H₂O, 由化学方程式可知, 起始 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 的物质的量相同时, Na₂CO₃ 溶液中生成的沉淀比 NaHCO₃ 溶液中生成的沉淀多, C 正确; 两试管中发生的反应均为复分解反应, D 正确。

3. (1) 除去装置中的水蒸气和二氧化碳 (2) CaCl₂ (或 P₂O₅ 等) 碱石灰 (3) 偏低 无影响 偏低 (4) 57.2%

解析: (1) 因该实验要测定混合物中各组分的质量分数, 根据组成情况, Na₂CO₃·10H₂O 可通过 H₂O 的量确定, NaHCO₃ 可通过 CO₂ 的量确定, 故必须先把装置中的空气排出去, 防止干扰实验。(2) C 装置是吸收水即干燥装置, 所以应该盛放吸水的物质, 浓硫酸是液体, 一般 U 形管盛放固体, 无水氯化钙能吸水, 所以 C 中盛放无水氯化钙; 碱石灰能吸收二氧化碳, 所以 D 装置盛放碱石灰。(3) 若将 A 装置换成盛放 NaOH 溶液的洗气瓶, 氢氧化钠溶液中的部分水蒸气进入 C 装置中, 导致水的含量增大, 则测得氯化钠的含量偏低。因 NaHCO₃ 的含量由 D 吸收的 CO₂ 测定, 则当 B 中反应管右侧有水蒸气冷凝, 对 D 吸收 CO₂ 无影响, 则测定结果中 NaHCO₃ 的含量无影响; 若撤去 E 装置, 则测定结果中 NaHCO₃ 的含量偏高, 导致 Na₂CO₃·10H₂O 的含量偏低。(4) C 吸收的是水, 是 Na₂CO₃·10H₂O 和 NaHCO₃ 分解得到, D 吸收的是 CO₂, 是 NaHCO₃ 分解得到, 根据 2NaHCO₃ $\xrightarrow{\Delta}$ Na₂CO₃+CO₂↑+H₂O 可知, 生成 2.2 g CO₂ 得出 NaHCO₃ 为 8.4 g, 生成 H₂O 为 0.9 g, Na₂CO₃·10H₂O 和 NaHCO₃ 分解生成 H₂O 的总物质的量为 9.9 g, 则 Na₂CO₃·10H₂O 分解生成 H₂O 为 9.0 g, 则 Na₂CO₃·10H₂O 的质量 = $\frac{9.0 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 286 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 14.3 \text{ g}$, 质量分数 = $\frac{14.3}{25.0} \times 100\% = 57.2\%$ 。

考点四

1. D 钾与水反应后, 使滴加了酚酞的溶液变红, 证明生成了碱性物质, A 正确; 钾浮在液面上, 说明钾的密度小于水; 燃烧说明反应放热, B 正确; 金属与水反应越剧烈, 说明金属性越强, C 正确; 金属钾与水发生反应: 2K+2H₂O====2KOH+H₂↑, 水中含有极性共价键, 生成氢氧化钾含有离子键和极性键, 氢气中含有非极性键, 前后化学键类型不同, D 错误。

2. C 利用焰色试验检验样品中的钾元素, 没有透过蓝色钴玻璃观察焰色, A 不正确; 灼烧海藻 (如海带) 时, 应将海藻放在坩埚中, 不能放在蒸发皿中灼烧, B 错误; 可用光洁的铁丝蘸取含钠元素的溶液灼烧观察钠元素的焰色试验, C 正确; 硫酸盐不易挥发, 不能用稀硫酸代替盐酸清洗铂丝, D 错误。

素养提升 5 侯氏制碱法

素养强化

1. D 由工艺流程图可知, 进入碱母液储罐的只有氯化铵, 再通入氨气后, 会产生氨水, 所以碱母液储罐中的溶质是氯化铵和氨水, 加入氯化钠盐析出氯化铵, 通过分离后得到氨母液, 故 c(Na⁺): 碱母液储罐小于氨母液储罐, A 错误; 经“冷析”和“盐析”后, 体系为过饱和的 NH₄Cl 溶液, 溶液还有 NaCl, B 错误; 由于 NH₃ 在水中的溶解度远大于 CO₂, 先通入 NH₃ 营造碱性环境, 再通入 CO₂ 能提高 c(HCO₃⁻), C 错误; 该流程中, 二氧化碳中的碳原子最终全部进入纯碱中, 碳原子利用率理论上为 100%, D 正确。

2. B A 项, 稀硫酸和 CaCO₃ 反应生成微溶于水的 CaSO₄ 覆盖在 CaCO₃ 表面, 阻止反应进一步发生, 则不能选用稀硫酸和碳酸钙反应制取 CO₂; B 项, 实验室用 NH₄Cl 固体和 Ca(OH)₂ 固体共热来制取 NH₃; C 项, 侯氏制碱法为向氨化后的饱和食盐水中通入 CO₂, 来制取 NaHCO₃; D 项, 侯氏制碱法中最后为加热 NaHCO₃ 固体来制取 Na₂CO₃, 故应该使用坩埚而不能是蒸发皿。

【高考真题体验】

1. D A项, Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的溶液中均存在 H_2O 、 H_2CO_3 、 H^+ 、 OH^- 、 Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- , 正确; B项, NaHCO_3 中加入 NaOH 溶液会发生反应: $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 正确; C项, NaHCO_3 受热易分解转化为 Na_2CO_3 , 而 Na_2CO_3 热稳定性较强, 利用二者热稳定性差异, 可从它们的固体混合物中除去 NaHCO_3 , 正确; D项, 室温下 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 饱和溶液 pH 相差较大的主要原因是 CO_3^{2-} 的水解程度远大于 HCO_3^- , 错误。

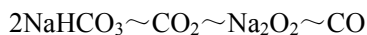
2. C Na_2O_2 中有离子键和非极性键, CaH_2 中只有离子键而不含非极性键, A 错误; ①中水的化合价不发生变化, 不涉及氧化还原反应, ②中水发生还原反应, B 错误; Na_2O_2 由 Na^+ 和 O_2^{2-} 组成。阴、阳离子个数之比为 1:2, CaH_2 由 Ca^{2+} 和 H^- 组成, 阴、阳离子个数之比为 2:1, C 正确; ①中每生成 1 个氧气分子转移 2 个电子, ②中每生成 1 个氢气分子转移 1 个电子, 转移电子数相同时, 生成氧气和氢气的物质的量之比为 1:2, D 错误。

3. ABCD

4. (1) aefbcg (2) 增大接触面积, 使反应更充分 (3) $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ (4)

①0.84 ②降温结晶 过滤 (5) A

解析: (1) 制备 NaHCO_3 的具体过程为先制备 CO_2 , 再除去杂质 HCl , 然后将纯净的 CO_2 通入饱和氨盐水中制得 NaHCO_3 , 最后用 NaOH 溶液处理多余的 CO_2 , 所以装置的连接顺序为 aefbcg。(2) 雾化装置可以增大接触面积, 使饱和氨盐水与 CO_2 充分接触, 使反应更充分。(3) 生成 NaHCO_3 的总反应的化学方程式为 $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ 。(4) ①1 mol CO_2 与足量 Na_2O_2 反应, 最终 Na_2O_2 增重的质量相当于 1 mol CO 的质量, 假设固体 NaHCO_3 的质量为 x g, 可列如下关系式:



$$2 \times 84$$

$$28$$

$$x \text{ g}$$

$$0.14 \text{ g}$$

则 $\frac{2 \times 84}{x \text{ g}} = \frac{28}{0.14 \text{ g}}$, 解得 $x = 0.84$ 。②根据题图中 NaCl 和 NH_4Cl 的溶解度曲线可知, NH_4Cl 的溶解度随温度的升高变化较大, 而 NaCl 的溶解度随温度的升高变化不大, 为使 NH_4Cl 沉淀充分析出并分离, 需采用的操作为降温结晶、过滤、洗涤、干燥。(5) 若称量前的无水 Na_2CO_3 吸收了一定量的水, 此时 Na_2CO_3 的含量偏低, 则用其标定盐酸浓度时, 会使滴定结果偏高。

第 12 讲 铁及其化合物

考点一

1. A 由化学方程式 $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{FeCl}_3$ 知, 5.6 g 铁和 7.1 g 氯气完全反应, 铁有剩余, 氯气完全反应生成 FeCl_3 , 转移的电子数为 $0.2N_A$, A 错误。

2. C 铁在空气中不能燃烧, A 错误; 铁在硫蒸气中燃烧生成黑色的硫化亚铁, B 错误; 在金属活动顺序表中, Ag 排在 Cu 的后面, 可推测 Fe 与 AgNO_3 溶液也能反应置换出银, C 正确; 铁与盐酸反应的离子方程式为 $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$, 反应产物与量的多少无关, D 错误。

3. C 氢氧化铁受热分解生成 Fe_2O_3 和水, $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, A 错误; Fe_2O_3 无磁性, Fe_3O_4 具有磁性, B 错误; FeO 不稳定, 在空气里受热发生反应: $6\text{FeO} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Fe}_3\text{O}_4$, 能迅速被氧化为 Fe_3O_4 , C 正确; Fe_3O_4 有磁性, 组成固定, 是一种纯净物, D 错误。

4. A 实验中得到溶液 1 发生的反应为 $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, 得到溶液 2 可能发生的反应为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe} = 3\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ 、 $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$,

设氧化铁的物质的量为 x mol, 氧化铜为 y mol, 由氧化物的质量可得: $160x + 80y = 4$, 由反应的方程式可得: $64y + 5.6 - 56(x + y + 0.1 - 3x - y) = 3.04$, 解得 $x = 0.01$ 、 $y = 0.03$, 则 4 g 固体中含有 1.6 g 氧化铁、2.4 g 氧化铜, 3.04 g 固体中含有 1.92 g 铜、1.12 g 铁, 溶液 1 中含有 0.01 mol 硫酸铁、0.03 mol 硫酸铜、0.04 mol 硫酸, 溶液 2 中含有 0.1 mol 硫酸亚铁。A. 溶液 1 中硫酸的物质的量为 0.04 mol, 则与铁反应生成氢气的质量为 $0.04 \text{ mol} \times 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.08 \text{ g}$, 错误; B. 溶液 2 中含有 0.1 mol 硫酸亚铁, 正确; C. 4 g 固体中含有 0.01 mol 氧化铁、0.03 mol 氧化铜, 混合物中含氧原子的物质的量为 0.06 mol, 正确; D. 3.04 g 固体中含有 1.92 g 铜、1.12 g 铁, 正确。

5. FeO

解析: 4.00 g CaCO_3 沉淀的物质的量为 0.04 mol, 则 CO、 CO_2 的物质的量均为 0.04 mol, 增加的氧原子物质的量为 0.04 mol, 质量为 $0.04 \text{ mol} \times 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.64 \text{ g}$, 铁的氧化物中氧元素的质量为 0.64 g, 铁元素的质量为 $2.88 \text{ g} - 0.64 \text{ g} = 2.24 \text{ g}$, 铁的氧化物中铁原子与氧原子的物质的量之比为 $\frac{2.24 \text{ g}}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} : 0.04 \text{ mol} = 1 : 1$, 铁氧化物的化学式为 FeO。

考点二

(1) ①②③⑤ 铁与稀硫酸反应产生氢气, 让氢气赶尽装置内空气, 当 B 中导管处氢气纯净, 关闭止水夹 a, FeSO_4 溶液被压入到氢气保护下的 NaOH 溶液中 (2) 否 CCl_4 比 FeSO_4 溶液的密度大, 在下层, 无法隔绝空气 (3) 生成的白色沉淀迅速变成灰绿色, 最后变成红褐色 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

解析: (1) 装置①稀硫酸与 Fe 粉反应生成 H_2 , 先将装置内的空气排出, 再挤入 NaOH 溶液, 可以制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 装置②铁与稀硫酸反应产生氢气, 让氢气赶尽装置内空气, 当 B 中导管处氢气纯净, 关闭止水夹 a, FeSO_4 溶液被压入到氢气保护下的 NaOH 溶液中, 可以制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 装置③煤油起到隔绝空气的作用, Fe 为阳极, 反应生成 Fe^{2+} , C 为阴极, 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, Fe^{2+} 与 OH^- 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 可以制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 装置④没有隔绝空气, 制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 容易被氧化; 装置⑤苯起到隔绝空气的作用, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不易被氧化, 可以制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。(2) ⑤中的苯不能用 CCl_4 替换, 理由是 CCl_4 比 FeSO_4 溶液的密度大, 在下层, 不能隔绝空气。(3) 若用④制备, 试管中的现象为生成的白色沉淀迅速变成灰绿色, 最后变成红褐色, 因为没有隔绝空气, 制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 容易被氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 相关反应方程式为 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

考点三

1. B 检验溶液中是否含有 Fe^{3+} 应直接向待测液中滴加 KSCN 溶液, 向待测液中滴加氯水会将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 干扰实验, A 错误; 向 2 mL FeSO_4 溶液中滴加几滴酸性 KMnO_4 溶液, 若观察溶液紫色褪去, 说明 Fe^{2+} 有还原性, B 正确; Fe^{2+} 发生水解反应 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2$ 使溶液显酸性, 应向 2 mL FeSO_4 溶液中滴加 2~3 滴石蕊溶液, 观察溶液颜色变化, C 错误; 向 2 mL 5% H_2O_2 溶液中滴加几滴 FeSO_4 溶液, 若产生气泡有可能是 Fe^{3+} 的催化作用, D 错误。

2. A Fe^{3+} 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 可用于净水, 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 是否易溶于水无对应关系, A 错误; $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$, B 正确; Fe^{3+} 将 I^- 氧化成 I_2 , 二者因发生氧化还原反应而不能大量共存, C 正确; 维生素 C 具有还原性, 能防止硫酸亚铁片中的 Fe^{2+} 被氧化, D 正确。

3. D 检验 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 中是否混有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 若滴加稀硫酸溶解, 在酸性条件下, NO_3^- 会把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 再滴加几滴 KSCN 溶液, 溶液变红, A 错误; FeO 和 Fe_3O_4 溶于盐酸, 发生的反应有 $\text{FeO} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 、 Fe_3O_4

$+8H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$, Fe_3O_4 中也含 +2 价铁, 不能检验混合物中的 FeO , B 错误; 酸性 $KMnO_4$ 溶液可以氧化 Cl^- , 不论是否含有 $FeCl_2$, 酸性 $KMnO_4$ 溶液都会褪色, C 错误; 加入氯水后溶液变红, 说明原来的 Fe^{2+} 被氧化生成了 Fe^{3+} , D 正确。

4. C A 项, Fe 不能一步直接转化为 $Fe(OH)_3$; B 项, Fe 与稀盐酸反应生成 $FeCl_2$, 不能生成 $FeCl_3$; C 项, Fe 和盐酸反应生成 $FeCl_2$, $FeCl_2$ 和 $NaOH$ 溶液反应生成 $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ 和空气中的 O_2 反应生成 $Fe(OH)_3$; Fe 生锈过程可以转化为 Fe_2O_3 , Fe_2O_3 不能一步转化为 $Fe(OH)_3$, D 错误。

5. D 铁与高温水蒸气反应生成 Fe_3O_4 和 H_2 , A 错误; FeO 是一种黑色粉末, 不稳定, 在空气中受热, 能迅速被氧化成 Fe_3O_4 , B 错误; 加热 $Fe(OH)_3$ 发生转化⑥分解生成 Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$ 不溶于水, 加水不能实现转化③, C 错误; FeO_4^{2-} 中铁元素为 +6 价, 具有强氧化性, 可用于消毒, 与水发生氧化还原反应后生成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 易水解生成 $Fe(OH)_3$ 胶体, 胶体具有吸附性, 从而吸附水中的悬浮物, 故高铁酸盐可用作净水剂, D 正确。

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

对接高考 5 铁及其化合物在高考中的考查

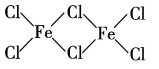
分类突破

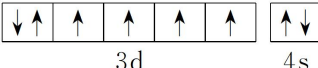
【典例 1】D A. 得到的是胶体, 不能写沉淀符号, 离子方程式为 $Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(\text{胶体}) + 3H^+$, 错误; B. 向 H_2O_2 中滴加少量的 $FeCl_3$, Fe^{3+} 不能氧化 H_2O_2 , 可以催化 H_2O_2 分解, 离子方程式应为 $2H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{3+}} 2H_2O + O_2 \uparrow$, 错误; C. OH^- 先与 Fe^{2+} 反应, 再和 NH_4^+ 反应, 由于 $Ba(OH)_2$ 量少, NH_4^+ 不能参与反应, 离子方程式为 $Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 \downarrow + BaSO_4 \downarrow$, 错误; D. $Fe(OH)_3$ 的 K_{sp} 小于 $Mg(OH)_2$, 滴加足量 $FeCl_3$ 溶液, 可转化为 $Fe(OH)_3$ 红褐色沉淀, 正确。

【典例 2】D $2Fe^{3+} + Fe \rightleftharpoons 3Fe^{2+}$, 黄色逐渐消失, 加入 $KSCN$ 溶液颜色不变, A 正确; 氯化铁与维生素 C 发生氧化还原反应, 生成 Fe^{2+} , 导致溶液由黄色变为浅绿色, B 正确; $Cu^{2+} + Fe \rightleftharpoons Cu + Fe^{2+}$, 该反应中氧化剂是 Cu^{2+} 、氧化产物是 Fe^{2+} , 则氧化性: $Fe^{2+} < Cu^{2+}$, C 正确; 检验 Fe^{2+} 时应该先加 $KSCN$ 溶液后加氯水, 防止 Fe^{3+} 的干扰, D 错误。

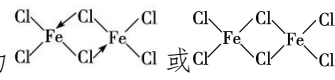
【典例 3】(1) $K_1 > K_2 > K_3$ (2) bd (3) 调节溶液的 pH

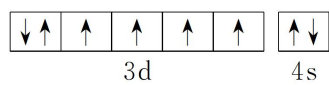
解析: (1) Fe^{3+} 进行分步水解, 水解程度如同多元弱酸根离子的水解, 水解程度第一步大于第二步, 第二步大于第三步, 故水解反应平衡常数的大小关系为 $K_1 > K_2 > K_3$ 。(2) 盐类的水解是吸热反应, 降温使平衡逆向移动; 越稀越水解, 加水稀释, 可以促进水解平衡正向移动; NH_4Cl 溶于水呈酸性, 使水解平衡逆向移动; $NaHCO_3$ 与 H^+ 反应, 使水解平衡正向移动, 故可以采用的方法是 b、d。(3) 根据生成聚合氯化铁的离子方程式可以看出, 室温下要使氯化铁溶液转化为高浓度聚合氯化铁的关键条件是控制 H^+ 的浓度, 即调节溶液的 pH。

【典例 4】(1)  4 (2) 4s

(3)  $\frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21} \quad \frac{\sqrt{2}}{2} a$

解析: (1) 在蒸汽状态下 FeCl_3 以双聚分子存在, 即分子式为 Fe_2Cl_6 ; 每个 Fe 原子与 3 个 Cl 原子形成共价键, 还

可以提供空轨道与另 1 个 Cl 原子提供的孤电子对形成配位键, 结构式可表示为 ; 由结构式可知, Fe 的配位数为 4。 (2) Fe 的价层电子排布式为 $3d^6 4s^2$, 成为阳离子时首先失去的是 4s 轨道的电子。 (3) 基态 Fe 原子的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 因此其价层电子的电子排布图为



3d 4s; 分析晶胞结构可知, Fe^{2+} 位于棱心和体心, S_2^{2-} 位于顶角和面心, 因此每个晶胞中含有的 Fe^{2+} 个数 $= 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, 每个晶胞中含有的 S_2^{2-} 个数 $= 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$, 即每个晶胞中含有 4 个 FeS_2 。一个晶胞的质量 $= \frac{4M}{N_A}$ g, 晶胞的体积 $= (a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$, 该晶体密度 $= \frac{4M}{N_A (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4M}{N_A a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。正八面体的边长即为两个面心点的距离, 因此正八面体的边长为 $\frac{\sqrt{2}}{2} a \text{ nm}$ 。

【高考真题体验】

- C** 青蓝色是由于生成了钴离子, A 项错误; 表面的釉为无机物, B 项错误; 陶瓷的主要成分为铝硅酸盐, C 项正确; Fe_2O_3 为红棕色固体, 铁元素的主要存在形式为 FeO , D 项错误。
- B** 铁与水蒸气在高温下反应生成 Fe_3O_4 和 H_2 , A 项正确; 铁与水蒸气反应需在高温下进行, 将酒精灯移至湿棉花下方, 铁粉处不能产生高温, B 项错误; 反应生成的氢气可吹出肥皂泡, 用火柴点燃肥皂泡, 可听到尖锐的爆鸣声, C 项正确; 由于反应需在高温条件下进行, 故需使用耐高温的硬质玻璃试管盛装还原铁粉, D 项正确。
- B** 若 a 在沸水中可生成 e, 则 a 为 Mg, $a \rightarrow f$ 为 $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, 可以是 Mg 和酸的反应, 属于置换反应, A 项错误; $g \rightarrow f \rightarrow e \rightarrow d$ 为 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, 该过程中黑色固体变为浅绿色溶液, 然后产生白色沉淀, 最后白色沉淀转化为红褐色沉淀, 一定存在物质颜色的变化, B 项正确; c 可以为铝盐或铁盐, 将饱和 FeCl_3 溶液滴入沸水中继续煮沸至溶液呈红褐色可制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 而加热铝盐的饱和溶液, 不能形成红棕色分散系, C 项错误; b、d 都能与酸反应生成 c, 该元素可以为 Al 或 Fe, Al 位于 p 区, Fe 位于 d 区, D 项错误。
- A** 月球表面的铁元素以铁单质和亚铁离子形式存在, FeO 中 Fe 为 +2 价, FeO 可能反应生成 Fe 和 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 中含有三价铁, A 正确; Fe_3O_4 分解生成 Fe_2O_3 和 FeO , 虽然 Fe_2O_3 中含有三价铁, 但是四氧化三铁中含有较多三价铁, 无法体现月球表面的铁元素主要以铁单质和亚铁离子的形式存在, B 错误; 月球表面没有氧气, FeO 无法被氧化生成 Fe_2O_3 , C 错误; 月球表面铁元素主要以铁单质和亚铁离子的形式存在, Fe_2O_3 中 Fe 为 +3 价, D 错误。

第 13 讲 金属材料 金属矿物的开发利用

考点一

- D** 合金的硬度比纯金属大, 青铜的硬度比纯铜的硬度大, A 正确; 青铜属于合金, 合金的熔点比纯金属低, 而硬度比成分金属要大, B 正确; 铁中含碳量越高, 硬度越大, 含碳量越少, 韧性越强, 剂钢是铁与碳的合金, C 正确; 钢是铁和碳的合金, 合金是两种或两种以上金属 (或金属与非金属) 熔合而成的具有金属特性的物质, D 不正确。
- BCE** 合金是性能优良的金属材料, A 正确; 地铁列车中使用的材料主要是不锈钢, 而不是碳素钢, B 错误; 储氢合金是一类能够大量吸收氢气并与氢气结合成金属氢化物的材料。这一过程涉及化学变化, 因为储氢合金与氢气反应生成金属氢化物, 这表明有新物质生成, 属于化学变化, C 错误; 稀土金属能大大改善合金的性能, 使得合金性能更为优良, 因而稀土元素又被称为“冶金工业的维生素”, D 正确; 用黄铜片刻画纯铜片, 纯铜片上有划痕, 可推测纯铜的硬度小于黄铜, E 错误; 太空环境对材料具有极强的腐蚀性, 可知铝合金具有密度小、抗腐蚀能力强等特性, F 正确。

3. C 制取活泼金属 Na 要采用电解熔融 NaCl 的方法, 电解方程式为 $2\text{NaCl}(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2\uparrow$, C 错误。

4. B 用电解熔融 MgCl_2 的方法来冶炼金属镁, A 错误; 通常采用 CO 高温还原氧化铁冶炼金属铁, B 正确; 铜的湿法冶炼是将金属铁投入 CuSO_4 溶液中, 从而置换出铜, C 错误; 用海水为原料制得精盐, 再电解熔融 NaCl 可制得金属钠, D 错误。

考点二

1. D 镁能在 O_2 、 CO_2 、 N_2 中燃烧, Mg 与 O_2 、 CO_2 反应均生成 MgO, Mg 与 N_2 反应生成 Mg_3N_2 , 且氧气的氧化性比氮气强, 所以单质镁在空气中燃烧的主要产物是白色的 MgO, 还生成少量的 Mg_3N_2 , A 正确; CH_3MgCl 中, Cl 元素的化合价是 -1 价, H 元素的化合价是 +1 价, C 元素的化合价是 -4 价, 所以镁元素的化合价是 +2 价, B 正确; CH_3MgCl 水解生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 和 CH_4 , 化学方程式为 $2\text{CH}_3\text{MgCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_4\uparrow + \text{MgCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$, C 正确; $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为弱碱, 用化学式表示 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4^+$, D 错误。

2. A 常温下镁遇浓硫酸不发生钝化, A 错误; 等物质的量镁、铝与足量的稀硫酸反应, 铝失去电子多, 生成的 H_2 多, B 正确; 铝能与强碱反应, 镁与强碱不反应, 可以用 NaOH 溶液除去镁中的铝单质, C 正确; 常温下铝能与空气中的氧气反应生成致密的氧化膜, 阻碍内部的金属继续被氧化, D 正确。

3. D 氧化铝矿石中含 Fe_2O_3 杂质, 由流程可知, 过量 X 为 NaOH 或 KOH 等强碱溶液, 过滤分离出沉淀为 Fe_2O_3 , 溶液乙中含 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, 通入过量 CO_2 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, Y 中含 HCO_3^- , 过滤分离出 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 受热分解生成 Al_2O_3 , 电解熔融 Al_2O_3 生成 Al。因氨水不能溶解 Al_2O_3 , 则 X 不能为氨水, A 错误; 沉淀主要成分是 Fe_2O_3 , B 错误; 通入过量 CO_2 发生反应 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{CO}_2 = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{HCO}_3^-$, C 错误; 所含元素化合价变化的反应为氧化还原反应, 上述流程中只有电解熔融 Al_2O_3 生成 Al 的反应为氧化还原反应, D 正确。

4. (1) 氢氧化镁分解吸收热量, 分解生成耐高温且能隔绝空气的氧化镁以及隔绝空气的水 氢氧化镁受热分解时产生的水可稀释可燃物表面的氧气 (2) 除去过量的盐酸或调节 pH (3) 化肥 (或除铁锈) $\text{Ca}^{2+} + 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

解析: 白云石煅烧时 CaCO_3 分解产生 CaO 、 CO_2 ; MgCO_3 分解产生 MgO 、 CO_2 , 然后用盐酸溶解反应后的固体产物得到 CaCl_2 、 MgCl_2 , 向其中加入氨水, 反应产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 而 Ca^{2+} 留在溶液中, 将煅烧白云石产生的 CO_2 气体通入其中, CO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应产生 CaCO_3 , 则滤液 X 中的溶质为 NH_4Cl 。

考点三

1. B a 中 Cu 元素显 +2 价, 在酸性环境中, Cu 变成 a 失电子, 需要加氧化剂, A 正确; 由图可知, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 转化成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 需要加酸, B 错误; CuO_2^- 中铜元素显 +3 价, 整个离子带 1 个单位负电荷, 应该填在 b 的位置, C 正确; Cu_2O 中铜元素为 +1 价, 在酸性环境下可以发生歧化反应生成含 +2 价铜的 a 和单质铜, D 正确。

2. C “酸浸”时, CuO 、少量 Fe_2O_3 与 H_2SO_4 反应生成 CuSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, SiO_2 不溶于 H_2SO_4 , 所以滤渣 a 的成分是 SiO_2 , A 正确; $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 是弱碱, “沉铁”时, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 反应的离子方程式为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4^+$, B 正确; 滤液中加过量氨水沉铁除去 Fe^{3+} , Cu^{2+} 转化为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, “沉铜”时向含有 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和过量氨水的混合溶液中通入 SO_2 生成 CuNH_4SO_3 沉淀, 铜元素化合价由 +2 价降低为 +1 价, 为氧化还原反应, C 错误; 转化时, CuNH_4SO_3 在稀硫酸中发生歧化反应, 得到 Cu^{2+} 和 Cu, 结合元素守恒可知, “转化”后所得滤液 b 中含有的主要阳离子有 NH_4^+ 、 H^+ 、 Cu^{2+} , D 正确。

3. B 将菱锰矿（主要成分为 MnCO_3 ，含少量的 Fe、Ni、Si 等元素）粉碎，加入 H_2SO_4 酸浸， SiO_2 不溶为滤渣 1；向滤液中加入 MnO_2 ，把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ， MnO_2 被还原为 Mn^{2+} ；加入氨水调节 pH， Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀；向滤液中加入 BaS ， Ni^{2+} 转化为 NiS 沉淀；向滤液中加入 NH_4HCO_3 ，锰元素转化为 MnCO_3 沉淀。再处理 MnCO_3 ，最终生成 MnO_2 。为加快酸浸速率，可以将矿石粉碎、适当升高温度、适当提高 H_2SO_4 浓度等，A 正确；“氧化”时，使用 MnO_2 既可以氧化 Fe^{2+} ，又可以提高 MnCO_3 的产率，而过量的 H_2O_2 会将后续操作中加入的 BaS 氧化，所以不可以用 H_2O_2 代替，B 错误；已知 BaS 可溶于水，加入 BaS 后，可与 Ni^{2+} 反应生成 NiS 沉淀， Ba^{2+} 可转化为 BaSO_4 沉淀，所以滤渣 3 的成分有 NiS 、 BaSO_4 ，C 正确；“沉锰”时， Mn^{2+} 与 HCO_3^- 发生反应，生成 MnCO_3 、 CO_2 、 H_2O ，离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，D 正确。

4. D 由流程可知，加入稀硫酸溶解，生成气体为氢气，溶液中含 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} ，加入 Na_2S 分离出滤渣 1 含 CoS 和 NiS ， Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 不会沉淀，再加入草酸除铁生成 FeC_2O_4 ，过滤分离出硫酸铬，以此来解答。四种金属均与稀硫酸反应生成 H_2 ，A 正确；共有四种金属，由流程可知，沉铁后分离出硫酸铬，则“除杂”的目的是除去 Ni、Co 元素，B 正确；由上述分析可知，流程中未产生六价铬化合物，C 正确；“滤渣 2”的主要成分是 FeC_2O_4 ，D 错误。

对接高考 6 高考中的工艺微流程

真题在线

C 结合“脱氯”步骤仅 Cu 元素化合价发生改变并产生 CuCl 固体，可推断“脱氯”时 Cu 和 Cu^{2+} 发生归中反应并结合 Cl^- 生成 CuCl ，离子方程式为 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = 2\text{CuCl}$ ，则“浸铜”时铜屑不能完全溶解，A 错误，C 正确；“浸铜”时 Cu 与 H_2O_2 在酸性条件下反应，离子方程式为 $\text{Cu} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，B 错误；脱氯液中含大量的 Zn^{2+} ，净化后电解， Zn^{2+} 在阴极上得电子生成单质 Zn，D 错误。

拓展强化

1. C 由图知锰尘（主要成分为 Mn_2O_3 ，杂质为铝、镁、钙、铁的氧化物）加入浓盐酸进行酸浸， Mn_2O_3 、铝、镁、钙、铁的氧化物均生成对应的盐，由于 Mn_2O_3 具有氧化性，能将盐酸中的氯离子氧化为氯气，故气体①用氢氧化钠溶液进行吸收，防止污染环境，加氨水调节 pH 为 5~6，由表中数据知，可将铁和铝沉淀而除去，故滤渣①主要成分为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，再向滤液中加入氟化钠溶液，可将镁和钙以氟化物的形式除去，滤渣②为氟化钙和氟化镁，此时滤液中主要成分为氯化锰，加入碳酸氢氨溶液，发生 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，将锰离子沉淀，得到纯度较高的碳酸锰。由分析知， Mn_2O_3 与浓盐酸反应生成 Mn^{2+} 和 Cl_2 ，A 正确；结合表中数据可知，除杂①工序中调 pH 为 5~6，此时会产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，B 正确；由于 $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) < K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)$ ，故 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度接近时，先析出 MgF_2 沉淀，C 错误；由题给流程和分析可知，沉淀工序中 Mn^{2+} 与 HCO_3^- 反应生成 MnCO_3 、 CO_2 和 H_2O ，离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，D 正确。

2. B 二氧化钛废渣与铝粉进行“铝热还原”生成 TiO_x ($1 \leq x \leq 1.5$) 以及难溶于酸和碱的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，同时铁的氧化物转化为铁单质，加入盐酸后 TiO_x 、Fe 与酸反应生成 Ti^{3+} 、 Fe^{2+} 和氢气，难溶的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化为浸渣，滤液中 Fe^{2+} 、 Ti^{3+} 被 H_2O_2 氧化成 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} ， Ti^{4+} 水解生成 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 分离，滤液中含有 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 。A. TiO_2 中 Ti 为高价态，具有氧化性，正确；B. “浸取”过程中，不需要惰性气体保护，产生的 Ti^{3+} 在下一步需要被氧化成 Ti^{4+} ，错误；C. Ti^{4+} 转化为 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 分离，滤液中含有 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} ，正确；D. 铝热反应中只有铁的氧化物转化为铁单质，故氢气是铁与盐酸反应产生的，正确。

3. C 由流程知,向辉铋矿中加入氯化铁和盐酸混合溶液氧化浸取,将矿石中的金属元素转化为可溶的金属氯化物,把硫元素转化为单质硫,过滤得到含有硫的滤渣和滤液;加入铁粉,将铋置换出来,过滤得到海绵铋和滤液,向滤液通入 Cl_2 转化为氯化铁溶液,回到酸浸步骤循环使用。由已知信息可得,“溶浸”步骤加入盐酸的目的是提高铋的浸取率,抑制 Bi^{3+} 的水解, A 正确;氯化铁和盐酸将矿石中的金属元素转化为可溶的金属氯化物,把硫元素转化为单质硫,化学方程式为 $6\text{FeCl}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons 6\text{FeCl}_2 + 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}$, B 正确;“置换”步骤发生反应的离子方程式为 $3\text{Fe} + 2\text{Bi}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 3\text{Fe}^{2+}$,可知氧化剂与还原剂的物质的量之比为 2:3, C 错误;“置换”步骤生成的 Fe^{2+} 在“滤液氯化”步骤被 Cl_2 氧化为 FeCl_3 ,可以实现循环利用, D 正确。

【高考真题体验】

1. C 机械粉碎的目的是增大接触面积,加快反应速率, A 错误;酸溶的过程中 Al、Zn、Fe 转化为对应的 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} , B 错误;“碱溶”时根据产物中 SnO_3^{2-} ,存在反应: $\text{Sn} + 2\text{OH}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SnO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, C 正确;电解精炼时粗铜在阳极发生氧化反应,逐步溶解, D 错误。

2. B 试管甲中, Cu_2O 与 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 发生的反应为 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, HNO_3 表现酸性,后滴加浓硝酸发生的反应为 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 体现氧化性和酸性, A 正确, B 错误;试管乙中, Cu_2O 逐渐溶于过量 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水得到无色溶液,静置一段时间后,无色溶液变为深蓝色,说明 $\text{Cu}(\text{I})$ 与 NH_3 形成的无色配合物易被空气中的 O_2 氧化成深蓝色 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, C 正确; Cu_2O 溶于 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水形成的是配合物, Cu_2O 是碱性氧化物, D 正确。

3. (1) ① > ② Fe^{3+} 、 Mn^{2+}

(2) ① $2\text{Fe}^{3+} + \text{Ag}_2\text{S} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 2[\text{AgCl}_2]^- + \text{S}$

② Cl^- 是为了与 Ag_2S 电离出的 Ag^+ 结合生成 $[\text{AgCl}_2]^-$,使平衡正向移动,提高 Ag_2S 的浸出率; H^+ 是为了抑制 Fe^{3+} 水解,防止生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀

(3) ① $2[\text{AgCl}_2]^- + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{Ag} + 4\text{Cl}^-$ 、 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ ② Fe^{2+} 被氧气氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 把 Ag 氧化为 Ag^+

(4) 可将两种矿石中的锰元素同时提取到浸锰液中,得到 MnSO_4 ,同时将银元素和锰元素分离开;生成的 Fe^{3+} 还可以用于浸银,节约氧化剂

解析: (1) ① “浸锰”过程中,矿石中的银以 Ag_2S 的形式残留于浸锰渣中, MnS 发生反应 $\text{MnS} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$,硫化锰溶于强酸而硫化银不溶于强酸,则可推断: $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) > K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S})$; ② 根据信息,在 H_2SO_4 溶液中二氧化锰可将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,自身被还原为 Mn^{2+} ,则浸锰液中主要的金属阳离子有 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 。(2) ① Ag_2S 中 S 元素化合价升高,Fe 元素化合价降低,根据得失电子守恒、元素守恒,该离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Ag}_2\text{S} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 2[\text{AgCl}_2]^- + \text{S}$; ② Cl^- 是为了与 Ag_2S 电离出的 Ag^+ 结合生成 $[\text{AgCl}_2]^-$,使平衡正向移动,提高 Ag_2S 的浸出率; H^+ 是为了抑制 Fe^{3+} 水解,防止生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。(3) ① 铁粉可将 $[\text{AgCl}_2]^-$ 还原为单质银,过量的铁粉还可以与铁离子发生反应,因此离子方程式为 $2[\text{AgCl}_2]^- + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{Ag} + 4\text{Cl}^-$ 、 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$; ② 溶液中生成的 Fe^{2+} 会被空气中的氧气缓慢氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 把部分 Ag 氧化为 Ag^+ ,因此 t min 后银的沉淀率逐渐降低。(4) 联合提取银和锰的优势在于“浸锰”过程可将两种矿石中的锰元素同时提取到浸锰液中,将银元素和锰元素分离开,利用 MnO_2 的氧化性将 FeS_2 中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,同时生成的 Fe^{3+} 还可以用于浸银,节约氧化剂,同时得到 MnSO_4 。

第 14 讲 氯及其化合物 卤族元素

考点一

- 1. D** 氯气能与氢气反应生成氯化氢，氯化氢溶于水即得盐酸，所以氯气可用于工业制盐酸，A 错误；氯气无漂白性，是氯气溶于水后产生的次氯酸有漂白性，而氯气和活性炭不反应，但活性炭吸附能力强，能吸附氯气，会降低氯气的量，减少产生的次氯酸，漂白性减弱，B 错误；氯气与水是可逆反应，溶液中含有未反应的氯气分子，故溶液中 HClO 、 Cl^- 、 ClO^- 粒子数之和小于 $2N_A$ ，C 错误。
- 2. C** A、B 选项中都是活泼的非金属单质氯气与金属的反应，分别生成氯化铜和氯化钠固体，正确；C 项，纯净的 H_2 在 Cl_2 中安静地燃烧，发出苍白色火焰；氯化氢气体遇水蒸气会形成雾而不是烟雾，错误；D 项，氯水久置后，其中的次氯酸见光分解，最终变为稀盐酸，正确。
- 3. D** 氯气通过湿润的有色布条时，可能会将水分带入干燥的有色布条中，应将两者位置调换，A 错误；新制氯水具有强氧化性，且成分中 HClO 见光分解成 HCl 和 O_2 ，需要保存在带玻璃塞的棕色细口玻璃瓶中，B 错误；新制氯水中 Cl^- 和 Ag^+ 反应生成 AgCl 沉淀，不能大量共存，C 错误；饱和新制氯水有酸性和漂白性，用 pH 试纸测量饱和新制氯水的 pH，则 pH 试纸先变为红色后褪色，D 正确。
- 4. B** Cl^- 没有颜色，氯气是黄绿色气体，则新制的氯水呈浅黄绿色说明氯水中含有氯气分子，A 错误； NaHCO_3 溶液能与酸反应生成 CO_2 气体，则向氯水中加入 NaHCO_3 粉末，有 CO_2 产生，说明氯水中含有 H^+ ，B 正确；氯气没有漂白性，则新制氯水滴在有色布条上，有色布条褪色，说明氯气与水反应生成的次氯酸具有漂白性，C 错误；向 FeCl_2 溶液中滴加氯水，溶液颜色变成棕黄色，说明 FeCl_2 被氧化为 FeCl_3 ，氯水中含有氯气分子，也可以把 FeCl_2 氧化，该现象不能说明氯水中含有 HClO ，D 错误。

考点二

- 1. D** NaClO 在水溶液中会发生水解，离子方程式为 $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$ ，pH 减小，则酸性增强，促使平衡向正反应方向移动，生成氧化性更强的 HClO ， ClO_3^- 在酸性条件增强氧化能力，如与浓盐酸反应产生 Cl_2 ，A 正确；先变红说明溶液显碱性，证明 NaClO 在溶液中发生了水解， $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$ ，后来褪色，是因为水解产生了漂白性物质 HClO ，B 正确；“84”消毒液中具有强氧化性的次氯酸钠，能起到杀菌消毒的作用，则用“84”消毒液对图书馆桌椅消毒与含氯消毒剂具有氧化性有关，C 正确；由于 ClO^- 具有强氧化性， SO_2 具有强还原性，二者发生反应： $\text{SO}_2 + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ ，D 错误。
- 2. A** 漂白粉的有效成分是 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ，而“84”消毒液的有效成分是 NaClO ，A 错误； HClO 的浓度越大，漂白效果越好，空气中的 CO_2 、 H_2O 可与 NaClO 反应生成 HClO ，故“84”消毒液在空气中放置一段时间后，漂白效果更好，B 正确；“84”消毒液中 NaClO 具有强氧化性，在强酸性条件下能与 Cl^- 发生归中反应生成 Cl_2 ，反应的化学方程式为 $2\text{HCl} + \text{NaClO} \longrightarrow \text{Cl}_2\uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ，C 正确；“84”消毒液中的 NaClO 与稀硫酸反应会生成 HClO ， HClO 见光分解放出 O_2 ，故光照管壁有无色气泡产生，D 正确。

考点三

- 1. A** NaClO 与浓盐酸常温下可发生反应制备氯气，A 正确；除去氯气中少量 HCl 可用饱和 NaCl 溶液，导管应该是“长进短出”，B 错误；碱石灰会与氯气发生反应，因此不能用碱石灰干燥氯气，可以用浓硫酸干燥，C 错误；氯气密度比空气大，用向上排空气法收集氯气，但集气瓶不能密闭，D 错误。
- 2. C** ②应选饱和食盐水除去氯化氢，不能用氢氧化钠，因为氢氧化钠可以与氯气反应，②错误；③干燥装置应长导管进气，否则浓硫酸会被压入其右侧装置中，③错误；④澄清石灰水浓度较低，不能完全吸收氯气，应用氢氧化钠溶液吸收氯气，④错误；图中只有①合理。

3. D 导气管 K 的作用是平衡气压, 保证液体顺利流下, A 正确; 生成的氯气中混有水分, 需进行干燥, 球形干燥管 C 内需装固体干燥剂, 碱石灰为碱性物质, 与氯气反应, 所以需选用无水氯化钙; F 中是吸收多余的氯气等, 要用碱石灰, B 正确; ClO_2 极易溶于水, 且高浓度的 ClO_2 受热时易爆炸, 所以实验时需要向 D 中通入一定量的干燥空气, C 正确; 干燥的氯气与亚氯酸钠固体反应来制备 ClO_2 , 氯气中 Cl 元素的化合价从 0 价降低 -1 价, Cl_2 作氧化剂; NaClO_2 中 Cl 元素化合价从 +3 价升高 +4 价, NaClO_2 作还原剂, 根据得失电子守恒, 氧化剂与还原剂的物质的量之比为 1 : 2, D 错误。

考点四

1. D 向淀粉碘化钾溶液中通入 Cl_2 至过量, Cl_2 先将 I^- 氧化为 I_2 , 当 Cl_2 过量时 Cl_2 将 I_2 氧化生成 IO_3^- , A 正确; 碘单质易升华, 加热混合物, 碘单质升华, 在圆底烧瓶底部冷凝结晶, 氯化钠保留在烧杯中, 可以分离 I_2 和 NaCl , B 正确; 无色溶液中先加入少量氯水, 再加入 CCl_4 , 振荡, 下层溶液为紫红色, 说明氯水氧化 I^- 生成了 I_2 , 原溶液一定存在 I^- , C 正确; 加碘食盐中含有 KIO_3 , KIO_3 与 KI 在酸性条件下发生反应生成碘单质: $\text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, 淀粉遇碘单质变蓝色, 该反应中 KI 作为还原剂, D 错误。

2. B 其他氧化剂如 HNO_3 、 O_3 等也能将 I^- 氧化为 I_2 , A 错误; 碘单质的 CCl_4 溶液显紫色, C 项错误; CCl_4 的密度比水大, 下层显橙红色, D 项错误。

3. A 灼烧用到的仪器为酒精灯、坩埚、泥三角、三脚架、玻璃棒等; 过滤需要烧杯、玻璃棒、漏斗; 萃取分液及反萃取需要分液漏斗和烧杯; 坩埚、泥三角、三脚架都不是玻璃仪器, 故用到的玻璃仪器有①②④⑥⑦。

4. (1) 溴元素的富集 (或浓缩溴元素) $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

(2) ① $\text{Fe} + 2\text{AgI} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{I}^- + 2\text{Ag}$

② $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{I}^- + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}_2 + 6\text{Cl}^-$

③ 加热升华

解析: (1) 低浓度 Br_2 转化为游离态的溴, 又将之转变成化合态的溴, 其目的是溴元素的富集 (或浓缩溴元素), 已知碱性条件下 BrO_3^- 比 BrO^- 更稳定, Br_2 在 Na_2CO_3 溶液中发生歧化反应生成 BrO_3^- 和 Br^- , BrO_3^- 和 Br^- 在酸性条件下发生归中反应生成 Br_2 , 离子方程式为 $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。(2) ① “转化” 反应中 Fe 与悬浊液中的 AgI 发生氧化还原反应生成 Ag 和 FeI_2 , 离子方程式为 $\text{Fe} + 2\text{AgI} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{I}^- + 2\text{Ag}$ 。② 由于还原性: $\text{I}^- > \text{Fe}^{2+}$, 则向 FeI_2 溶液中不断通入 Cl_2 的过程中, 依次发生的氧化还原反应为 $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$ 、 $\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$, 若反应物用量比 $\frac{n(\text{Cl}_2)}{n(\text{FeI}_2)} = 1.5$ 时, 假设 $n(\text{Cl}_2) = 1.5 \text{ mol}$, 说明被氧化的 $n(\text{I}^-) = 2 \text{ mol}$, 被氧化的 $n(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mol}$, 则参与反应的 $n(\text{I}^-) : n(\text{Fe}^{2+}) = 2 : 1$, 离子方程式为 $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{I}^- + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}_2 + 6\text{Cl}^-$ 。③ I_2 易升华, 分离操作 X 是加热升华。

教考衔接 2 溴的制备

研真题扣教材

【考题】 (1) 直形冷凝管 抑制液溴与水反应; 除去 Cl_2

$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{KBr}$ (2) 冷凝 液封

(3) $\frac{21m}{68}$

解析: (1) 仪器 C 为直形冷凝管。CaBr₂ 溶液中的 Br⁻ 可抑制液溴与水反应, 并可将 Cl₂ 还原为 Cl⁻, 蒸馏时增大液溴的馏出量。仪器 D 中 K₂C₂O₄ 溶液吸收蒸馏出的 Br₂ 和 I₂, 发生氧化还原反应, 溴和碘元素均由 0 价转化为 -1 价, C₂O₄²⁻ 被氧化为 CO₂, 由于馏分中的 I₂ 含量少, 故 D 中发生的主要反应的化学方程式是 $K_2C_2O_4 + Br_2 \xrightarrow{\Delta} 2CO_2 \uparrow + 2KBr$ 。(2) 蒸馏装置中 KBr 被 K₂Cr₂O₇ 氧化为溴蒸气, 进入装置 D 中遇冷的蒸馏水液化, 沉入蒸馏水底部, 蒸馏水起到冷凝和液封作用。(3) 由得失电子守恒可得关系式: 6KBr ~ K₂Cr₂O₇, KBr 全部反应, 则 $n(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6}n(KBr) = \frac{1}{6} \times \frac{m}{119} \text{ mol}$, 故称取的 K₂Cr₂O₇ 的质量为 $\frac{1}{6} \times \frac{m}{119} \text{ mol} \times 294 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{3}{4} = \frac{21m}{68} \text{ g}$ 。

练思维提素能

1. C 海水通入 Cl₂ 将 Br⁻ 氧化为 Br₂, 使用热空气将溴蒸气吹出后, 用 SO₂ 吸收转化为 HBr, 再通入 Cl₂ 将 HBr 氧化为 Br₂, 利用物质沸点的不同, 采取蒸馏的方法将溴蒸出。氯化钠溶解度受温度影响不大, 可用装置甲蒸发食盐水获得食盐, A 正确; HCl 气体易溶于水, 饱和 NaCl 溶液可以抑制氯气与水的反应, 故可用装置乙除去 Cl₂ 中混有的 HCl 气体, B 正确; “吸收”过程中发生反应的离子方程式为 $SO_2 + Br_2 + 2H_2O \longrightarrow 4H^+ + 2Br^- + SO_4^{2-}$, C 错误; 蒸馏时温度计测定馏分的温度, 图中温度计的位置以及冷凝水水流的方向都合理, D 正确。

2. (1) 电解 C (2) $SO_2 + Br_2 + 2H_2O \longrightarrow 4H^+ + SO_4^{2-} + 2Br^-$

(3) 不合理, 该方案想让氯水中的氯气氧化溴离子生成溴单质, 溴单质再氧化碘离子, 但氯水是过量的, 过量的氯水也能氧化碘离子生成碘单质: $Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$, 淀粉也会变蓝色 (4) 温度过高, 大量水蒸气随溴蒸气排出, 溴蒸气中水蒸气含量增加, 温度过低, 溴不能完全蒸出, 产率较低

解析: (1) 工业上通过电解熔融的 MgCl₂ 制备 Mg, 所以常用的冶炼方法是电解; 溴易挥发, 所以通入热空气吹出 Br₂。(2) 吸收塔中 SO₂ 和 H₂O 的混合物吸收热空气吹出的溴, 反应的离子方程式为 $SO_2 + Br_2 + 2H_2O \longrightarrow 4H^+ + SO_4^{2-} + 2Br^-$ 。(3) 不合理, 因为过量的氯水也能氧化 I⁻ 生成 I₂: $Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$, 淀粉也会变蓝色。(4) 蒸馏塔在蒸馏过程中, 温度应控制在 80~90℃。温度过高或过低都不利于生产, 因为温度过高, 大量水蒸气随溴蒸气排出, 溴蒸气中水蒸气含量增加, 温度过低, 溴不能完全蒸出, 产率较低。

【高考真题体验】

1. A MnO₂ 和浓盐酸反应制备氯气需要加热, A 项符合题意; 制得的氯气中含有挥发出来的 HCl 和水蒸气, 通过饱和食盐水除去 HCl, 通过盛有无水 CaCl₂ 的干燥管除去水蒸气, B 项不符合题意; 氯气的密度比空气大, 用向上排空气法收集, C 项不符合题意; 氢气在氯气中安静地燃烧, 生成 HCl, 发出苍白色火焰, HCl 在集气瓶口遇空气中的水蒸气产生白雾, 可以验证氯气的氧化性, D 项不符合题意。

2. C 碱溶液与单质 d 反应生成漂白液, 故单质 d 为 Cl₂, 碱溶液是 NaOH; 碱溶液 NaOH 与氧化物 c (适量) 反应得纯碱溶液, 故氧化物 c 为 CO₂; 单质 M 与氧化物 b 反应得碱溶液, 故单质 M 为 Na, 氧化物 b 为 H₂O; Na 与单质 a 反应得氧化物, 因此单质 a 为 O₂。a 为 O₂, O₂ 可与灼热的铜反应生成黑色的氧化铜, A 正确; b 为 H₂O, 水蒸气可与红热的铁在高温下反应生成四氧化三铁和氢气, B 正确; c 为 CO₂, 镁条在 CO₂ 中燃烧生成氧化镁和碳, 燃烧的镁条不熄灭, C 错误; d 为 Cl₂, Cl₂ 可与碘化钾反应生成碘单质, 碘单质能使湿润的淀粉试纸变蓝, D 正确。

3. A 向碘的四氯化碳溶液中加入等体积浓碘化钾溶液, 振荡, 静置, 溶液分层, 下层由紫红色变为浅粉红色, 上层呈棕黄色说明碘与碘离子反应生成 I₃⁻, 证明碘在浓碘化钾溶液中的溶解能力大于在四氯化碳中的溶解能力, A 正确; 次氯酸钠溶液具有强氧化性, 能使有机色质漂白褪色, 无法用 pH 试纸测定次氯酸钠溶液的 pH, B 错误; 向硝酸银溶液中加入氯化钾溶液时, 硝酸银溶液是过量, 再加入碘化钾溶液时, 只存在沉淀的生成, 不存在沉淀的转化,

无法比较氯化银和碘化银的溶度积大小，C 错误；新制氯水中的氯气和次氯酸都能与碘化钾溶液反应生成碘，则溶液变蓝色不能说明溶液中存在氯气分子，无法证明氯气与水的反应存在限度，D 错误。

第 15 讲 硫及其化合物

考点一

1. D 硫质脆，微溶于酒精，易溶于二硫化碳，A 错误；硫与氢气反应生成硫化氢，其中硫的化合价降低，表现氧化性，B 错误；硫与铁粉和铜粉反应分别生成 FeS 和 Cu₂S，C 错误；硫单质中 S 为 0 价，在反应中既可以作氧化剂，化合价降低到 -2 价，也可以作还原剂，化合价升高到 +4、+6 价，D 正确。

2. B 铁和硫反应的产物溶于稀硫酸中，若铁和硫反应的产物中含有三价铁的同时还有剩余的铁单质，当加入稀硫酸后，三价铁会被铁还原为正二价，向溶液 A 中滴加 KSCN 溶液，未出现红色，不能证明铁和硫反应只有 +2 价铁生成，B 错误；滤渣中可能含有 FeS，FeS 可以和稀硫酸反应生成有毒气体 H₂S，所以滤渣用稀硫酸溶解时应在通风橱中进行，C 正确。

3. B 在滴有酚酞的纯碱溶液中通入 SO₂ 气体，溶液红色褪去，是因为通入 SO₂ 使溶液碱性减弱，酸性增强，酸碱指示剂变色，不涉及漂白性，A 错误；SO₂ 与有机色素化合生成无色物质而具有漂白性，受热又分解，恢复颜色，所以加热时，溶液变红，冷却后又变为无色，B 正确；向 Ca(ClO)₂ 溶液中通入过量的 SO₂，ClO⁻ 全部转化为 Cl⁻，参加反应 SO₂ 被氧化为 SO₄²⁻，并转化为 CaSO₄ 沉淀： $\text{Ca}^{2+} + 2\text{ClO}^{-} + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cl}^{-} + \text{CaSO}_4\downarrow + 4\text{H}^{+} + \text{SO}_4^{2-}$ ，C 错误；SO₂ 与 H₂S 发生归中反应生成硫单质，SO₂ 中 S 元素化合价降低，被还原，体现 SO₂ 的氧化性，D 错误。

4. (1) 褪色 还原 (2) 褪色 漂白 (3) 否 (4) BaSO₄

(5) BaSO₃ $\text{SO}_2 + 2\text{OH}^{-} \longrightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_3\downarrow$

5. B SO₂ 具有漂白性，能使品红溶液褪色，具有还原性，能使溴水、酸性高锰酸钾溶液褪色，二氧化硫能使石蕊变红，A 错误；二氧化硫、次氯酸等物质都能使品红溶液褪色，所以能使品红溶液褪色的物质不一定是 SO₂，B 正确；漂白粉和过氧化钠的漂白性是利用其氧化性，活性炭的漂白性是利用其吸附性，二氧化硫的漂白性是因为和有色物质反应生成无色物质，所以其漂白原理不一定相同，C 错误；SO₂ 与 NaOH 发生反应，溶液因碱性减弱或不呈碱性而褪色，不能说明 SO₂ 具有漂白性，D 错误。

6. (1) 加热褪色后的溶液，若溶液又恢复红色，则该气体为 SO₂，若溶液不恢复红色，则该气体是 Cl₂

(2) 品红溶液不会褪色 $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ ，失去漂白作用

考点二

1. C 常温下铁在浓硫酸中钝化，生成致密的氧化膜阻碍反应继续进行，铜和浓硫酸在常温下不反应，A 错误；常温下，铜与浓硫酸不发生反应，并没有钝化，B 错误；浓硫酸与铜共热反应生成硫酸铜、二氧化硫和水，其中 SO₂ 能使品红溶液褪色，说明浓硫酸具有强氧化性，则题给装置能达到证明浓硫酸具有强氧化性的实验目的，C 正确；浓硫酸具有强氧化性，可将 I⁻ 氧化为 I₂，故不能加热 NaI 与浓硫酸混合物制备 HI，D 错误。

2. C 浓硫酸在这个反应中只表现出强氧化性，没有表现出酸性，A 错误；装置乙固体变蓝能说明反应中有水生成，B 错误；装置丙中的品红溶液能检验二氧化硫气体，酸性高锰酸钾溶液能除净二氧化硫气体，C 正确；装置丁的作用是检验 CO₂，当现象是丙中酸性高锰酸钾溶液颜色变浅，装置丁中的澄清石灰水变浑浊，说明有 CO₂ 生成，D 错误。

3. H₂、SO₂ 和 CO₂ 的混合气体 随着反应的进行，硫酸的浓度变小，铁与稀硫酸反应生成氢气

4. C 取未知溶液于试管中, 加入 BaCl_2 溶液, 可能是 Ag^+ 与 Cl^- 生成的 AgCl 沉淀, 无法确定一定含 SO_4^{2-} , A 错误; 取未知溶液于试管中, 加入盐酸酸化的 BaCl_2 溶液, 若有白色沉淀产生, 可能是 AgCl , 无法确定是否含 SO_4^{2-} , B 错误; 取未知溶液于试管中, 加入盐酸无明显现象, 再加入 BaCl_2 溶液, 观察有无白色沉淀产生, 盐酸排除 Ag^+ 、 CO_3^{2-} 等的干扰, 可以确定是否含 SO_4^{2-} , C 正确; 取未知溶液于试管中, 加入硝酸无明显现象, 再加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 观察有无白色沉淀产生, SO_3^{2-} 能被硝酸氧化为 SO_4^{2-} , 无法确定原溶液中是否含 SO_4^{2-} , D 错误。

考点三

1. D 硫在过量氧化中燃烧只能生成 SO_2 , 不可能生成 SO_3 , A 正确; X 是 SO_2 , SO_2 与溶液中的水反应产生 H_2SO_3 , 由于盐酸的酸性大于亚硫酸的酸性, 则 SO_2 通入 BaCl_2 溶液中, 不会与 BaCl_2 发生反应产生白色沉淀, B 正确; 在溶液中 H_2S 与 SO_2 发生的反应为 $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, SO_2 中的 +4 价硫得到电子被还原为 S, SO_2 作氧化剂; H_2S 中的 -2 价硫失去电子被氧化产生 S, H_2S 作还原剂, 则还原产物和氧化产物的物质的量之比为 1:2, C 正确; 由图中元素的化合价及物质类别可知, M 为 CuSO_4 , CuSO_4 溶液与 H_2S 反应生成的盐 N 为 CuS , S 单质的氧化性较弱, S 与 Cu 在加热条件下化合只能生成 Cu_2S , 不能生成 CuS , D 错误。

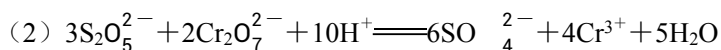
2. B SO_2 和 BaCl_2 溶液不反应, A 错误; 若 F 为 H_2SO_4 , 则 Y 可能是 H_2S , X 为 S 或 Na_2S 等, Z 为 SO_2 , E 为 SO_3 , F 为 H_2SO_4 ; Y 也可能是单质 S, X 为 H_2S 或 Na_2S 等, Z 为 SO_2 , E 为 SO_3 , F 为 H_2SO_4 , B 正确; SO_2 与 CaCl_2 溶液不反应, 不可用弱酸制强酸, C 错误; CuFeS_2 被氧气氧化生成 SO_2 , 而不是 SO_3 , D 错误。

素养提升 6 硫的含氧酸盐

素养强化

1. A 98.3% 的 H_2SO_4 难电离, 不能使反应速率加快, A 错误; 已知 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在空气中极易被氧化, 实验开始时应先打开 K_1 , 生成 SO_2 将空气排尽, 一段时间后再打开 K_2 , B 正确; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 难溶于甲醇, 加入甲醇的目的是降低 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的溶解度, 有利于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 析出, C 正确; 连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 易溶于水, 难溶于甲醇, 在空气极易被氧化, 用装有碱石灰的干燥管替换后无法隔绝氧气, 容易导致连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 氧化, D 正确。

2. (1) ① NaHSO_3 ② $\text{HCOOH} + 2\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



解析: (1) ① $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 中 S 的化合价为 +3 价, 当氧化剂和还原剂的物质的量之比为 1:2 时, 则其化学方程式为 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaHSO}_3$, NaHSO_3 既是氧化产物又是还原产物; ② 将甲酸和 NaOH 溶液混合, 再通入 SO_2 气体, 会得到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 甲酸被氧化为 CO_2 和水, 其化学方程式为 $\text{HCOOH} + 2\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 由题意可知 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在酸性环境下发生氧化还原反应生成 Cr^{3+} 、 SO_4^{2-} 和水, 则其反应的离子方程式为 $3\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ = 6\text{SO}_4^{2-} + 4\text{Cr}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O}$ 。

【高考真题体验】

1. D 二氧化硫与溴水发生氧化还原反应, 二氧化硫表现还原性, A 错误; SO_2 具有漂白性, 可用作漂白剂, B 错误; 工业制备硫酸, 首先黄铁矿和氧气反应生成 SO_2 , 但是 SO_2 和水反应生成 H_2SO_3 , 不能得到 H_2SO_4 , C 错误; SO_2 是酸性氧化物, 石灰乳为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 呈碱性, 吸收 SO_2 体现了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碱性, D 正确。

2. B A 项, 反应 I 是黄铁矿和空气中的 O_2 在加热条件下发生反应, 生成 SO_2 和 Fe_3O_4 , 化学方程式: $3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$, 正确; B 项, 反应 II 的条件要兼顾平衡转化率和反应速率, 还要考虑生产成本及催化剂的活

性,如Ⅱ中“常压、催化剂”不是为了提高 SO_2 平衡转化率,错误;C项,将黄铁矿换成硫黄,则不再产生 Fe_3O_4 ,即可以减少废渣的产生,正确;D项,硫酸工业产生的尾气为 SO_2 、 SO_3 ,可以用碱液吸收,正确。

3. A 硫化钠与过量二氧化硫反应的产物应为亚硫酸氢钠和单质硫, A 错误。

4. C A项, I 中试管内发生反应: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S}\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 氢元素化合价不变, H^+ 不体现氧化性, 错误; B项, II 中品红溶液褪色, 体现 SO_2 的漂白性, 错误; C项, I 试管内发生反应: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S}\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$, III 试管内发生反应: $2\text{S}^{2-} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{S}\downarrow + 4\text{OH}^-$, I 和 III 的试管中都出现了浑浊现象, 正确; D项, 撤掉水浴, 重做实验, 反应速率减慢, IV 中红色褪去的速率减慢, 错误。

第 16 讲 氮及其化合物

考点一

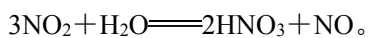
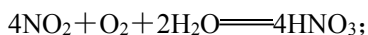
1. B 氮气分子中含有氮氮三键, 化学性质稳定, 所以常用作灯泡的保护气, A 正确; 自然固氮、人工固氮都是将 N_2 转化为含氮化合物, 但不一定是转化为 NH_3 , B 错误; 雷雨天气, N_2 和 O_2 在放电条件下反应生成 NO , 涉及反应: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{放电}} 2\text{NO}$, C 正确; 在 N_2 与 Mg 反应生成 Mg_3N_2 的过程中, N_2 作氧化剂, D 正确。

2. D NO_2 和氢氧化钠反应生成硝酸钠、亚硝酸钠和水, NO_2 不是酸性氧化物, A 错误; 氮气性质不活泼, 其原因是氮气分子中含有氮氮三键, B 错误; 反应③中生成 2 mol N_2 转移 6 mol 电子, 标准状况下每生成 22.4 L N_2 , 转移电子数为 $3N_A$, C 错误; $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$, NO 和 O_2 反应生成 NO_2 , NO_2 和水反应生成 HNO_3 和 NO , D 正确。

3. C 反应后容器中仍充满溶液, 说明没有气体剩余, 根据 $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3$ 、 $4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3$ 判断。A项, 若 NO_2 为 1 体积, NO 为 1 体积, 则消耗 $\left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4}\right) = 1$ 体积 O_2 , 故 NO_2 、 NO 和 O_2 的体积比为 1 : 1 : 1; B项, 若 NO_2 为 4 体积, NO 为 3 体积, 则消耗 $\left(1 + \frac{9}{4}\right)$ 体积 O_2 , 故 NO_2 、 NO 和 O_2 的体积比为 4 : 3 : $\frac{13}{4}$; C项, 若 NO_2 为 4 体积, NO 为 16 体积, 则消耗 $(1 + 12) = 13$ 体积 O_2 , 故 NO_2 、 NO 和 O_2 的体积比为 4 : 16 : 13; D项, 若 NO_2 为 4 体积, NO 为 3 体积, 则消耗 $\left(1 + \frac{9}{4}\right) = \frac{13}{4}$ 体积 O_2 , 故 NO_2 、 NO 和 O_2 的体积比为 4 : 3 : $\frac{13}{4}$ 。

4. (1) O_2 8 mL、4 mL (2) NO 10.8 mL、1.2 mL

解析: 解题依据的化学方程式:



设 O_2 的体积为 x , 剩余的气体有两种可能:

(1) 若剩余 O_2 , 则 $V_{\text{剩}} = x - \frac{1}{4} \times (12 \text{ mL} - x) = 2 \text{ mL}$, 解得 $x = 4 \text{ mL}$, 则 NO_2 的体积是 8 mL; (2) 若剩余 NO , 则 $V_{\text{剩}} = \frac{1}{3} \times [(12 \text{ mL} - x) - 4x] = 2 \text{ mL}$, 解得 $x = 1.2 \text{ mL}$, 则 NO_2 的体积是 10.8 mL。

考点二

1. C 氨是无色、有刺激性气味的气体, A 正确; 氨气溶于水呈碱性, 则氨气能使湿润的红色石蕊试纸变蓝, B 正确; 氨气极易溶于水, 通常 1 体积水能溶解 700 体积氨气, 密度比空气的小, C 错误; 氨气具有还原性, 在催化剂、加热条件下, 能被氧气氧化成 NO , 同时生成水, D 正确。

2. C NaOH 与 NH_4Cl 反应生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 不加热情况下 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 难以分解, 一般不用于制备氨气, A 错误; NH_3 与浓硫酸反应, 浓硫酸不能干燥 NH_3 , B 错误; NH_3 与 CuO 反应生成 N_2 、 Cu 和 H_2O , 黑色的 CuO 转化为红色的 Cu , N 元素的化合价升高, 说明 NH_3 具有还原性, C 正确; 倒置漏斗伸入液面以下, 会导致无法防倒吸, D 错误。

3. A CO_2 难溶于 NaHCO_3 溶液, 不能产生压强差, 无法形成喷泉, A 错误; NH_3 易溶于水, 形成的氨水呈碱性而使酚酞显红色, 产生红色喷泉, B 正确; H_2S 与 CuSO_4 溶液发生反应: $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 = \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$, 产生黑色沉淀 CuS , 产生黑色喷泉, C 正确; HCl 与 AgNO_3 溶液反应生成白色沉淀 AgCl , 形成白色喷泉, D 正确。

4. B 设烧瓶内 NH_3 的体积为 $V \text{ L}$, 喷泉实验后烧瓶内溶液的体积也为 $V \text{ L}$, 标准状况下烧瓶内溶液物质的量浓度 $c = \frac{\frac{VL}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}}{VL} = \frac{1}{22.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 正确; 将胶头滴管中的水挤入烧瓶, 还需打开止水夹才能形成喷泉, 操作有误, B 错误; 用冰冷的毛巾覆盖烧瓶, 烧瓶内气压降低, 烧杯内的水在大气压作用下可进入烧瓶, 从而引发喷泉, C 正确; 热水浴可使乙醇挥发, 锥形瓶内压强增大, 将乙醇压入烧瓶中, 部分 HCl 溶解, 导致烧瓶内压强减小引发喷泉, D 正确。

5. C 氯化铵受热分解生成氨气和氯化氢, 氨气和氯化氢在试管口遇冷反应生成氯化铵, 则直接加热氯化铵不能制得氨气, A 错误; P_2O_5 是酸性氧化物, 能与氨气反应, 不能用盛有 P_2O_5 的干燥管干燥氨气, B 错误; 氨气的密度小于空气, 可以用向下排空气法收集氨气, 试管口的棉花可以防止氨气与空气对流, C 正确; 氨气直接通入稀硫酸中, 氨气与稀硫酸反应会产生倒吸现象, D 错误。

6. B NH_3 的密度比空气小, 应用向下排空气法进行收集, A 错误; 浓氨水滴在生石灰上可快速生成氨气, 生成的氨气用碱石灰干燥, 然后用向下排空气法收集, B 正确; 浓氨水与氢氧化钠固体反应生成氨气, 氨气会和氯化钙反应, 不能使用无水氯化钙干燥氨气, C 错误; NH_3 能溶于水, 不能用排水法测体积, D 错误。

7. C A 项, NH_4NO_3 受热分解不一定能得到 NH_3 , 错误; B 项, NH_4NO_3 中氮元素有 -3 价、 $+5$ 价两种化合价, 错误; D 项, NH_4Cl 受热分解生成 NH_3 和 HCl , 冷却 NH_3 与 HCl 又生成 NH_4Cl , 不是升华, 错误。

8. B 农田使用铵态氮肥要深施覆土, 以防止氮肥分解而不是防止氧化, A 错误; NH_4HCO_3 受热分解为 NH_3 , 导致氮肥损失, 夏天施肥用土盖住可避免肥效损失, B 正确; 氯化铵和氢氧化钙在加热条件下反应生成氯化钙、氨气和水, 不能用该装置分离两种物质, C 错误; NH_4Cl 固体受热分解得到氨气和氯化氢, 利用蒸发的操作蒸干 NH_4Cl 溶液不可以制备 NH_4Cl 固体, D 错误。

考点三

1. D ①中, 过量的 Fe 又把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 错误; ③中, Al 与稀硝酸可以反应, 不发生钝化, 错误。

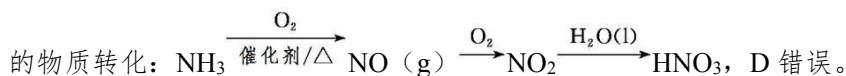
2. B 常温下, 铁片投入浓硝酸中发生钝化, A 错误; 向稀硫酸中加入铜粉无现象, 再加入 NaNO_3 固体, 产生无色气体, 发生 $3\text{Cu} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- = 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, B 正确; 烧瓶中加入木炭颗粒与浓硝酸, 加热, 烧瓶中有红棕色气体产生, 此红棕色气体为 NO_2 , 浓硝酸受热分解也会产生二氧化氮, NO_2 的来源不明确, C 项错误; 强酸性条件下, NO_3^- 能氧化 Fe^{2+} , 不能大量共存, D 错误。

3. D 稀硝酸与过量的铜反应生成 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 NO 和 H_2O , 通入空气, NO 与 O_2 反应生成红棕色的 NO_2 , NO_2 溶于水又生成硝酸和 NO , 硝酸继续与铜反应, 直至完全反应, 最终 $c(\text{NO}_3^-)$ 不变, 总反应是 $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。反应 I 中铜是还原剂, 化合价变化值为 2, 一部分 HNO_3 是氧化剂, 氮元素化合价变化值是 3, 由得失电子守恒原理可得氧化剂: 还原剂 = 2:3, A 正确; 由总反应的离子方程式 $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 知, 最终消耗氧气和铜的物质的量之比为 1:2, B 正确; 反应中没有有害成分扩散, C 正确; 由分析可知, $n(\text{NO}_3^-)$ 不变, D 错误。

4. D Cu 被氧化为 Cu^{2+} , NO_3^- 被还原为 NO_2 和 NO 的混合气体, NO_2 、 NO 与 O_2 、水反应又转化为 HNO_3 , NO_2 、 NO 被氧化而 O_2 被还原, 整个过程中转移的电子的量是相等, 即 Cu 失去的电子数 = 硝酸获得的电子数 = 氧气获得

的电子。铜失去 2 个电子得到 Cu^{2+} ， Cu^{2+} 再和 2 个 OH^- 结合生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，可知转移的电子数目等于 OH^- 的数目， $n(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ L} \times 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.4 \text{ mol}$ ，则转移的电子的物质的量也是 0.4 mol， $n(\text{Cu}) = 0.2 \text{ mol}$ ，质量为 12.8 g，A 错误；转移 0.4 mol 电子，则需要 O_2 物质的量为 $\frac{0.4 \text{ mol}}{4} = 0.1 \text{ mol}$ ，B 错误；在反应过程中 HNO_3 体现出了酸性和氧化性，体现酸性的硝酸转化为了 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ，硝酸铜与 NaOH 又恰好反应，而 $n(\text{NO}_3^-) = n(\text{OH}^-) = 0.4 \text{ mol}$ ，体现氧化性的硝酸转化为 NO_2 和 NO ，而 $n(\text{NO}_2) + n(\text{NO}) = \frac{4.48 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.2 \text{ mol}$ ，由 N 原子守恒可知，参加反应的硝酸的物质的量为 $0.4 \text{ mol} + 0.2 \text{ mol} = 0.6 \text{ mol}$ ，硝酸溶液的体积未知，不能计算其物质的量浓度，C 错误；设 $n(\text{NO}_2) = x \text{ mol}$ ， $n(\text{NO}) = y \text{ mol}$ ，则根据转移电子守恒和 N 元素守恒，有 $x + y = 0.2$ ， $x + 3y = 0.4$ ，解得 $x = y = 0.1 \text{ mol}$ ，标准状况下 NO 的体积为 $0.1 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.24 \text{ L}$ ， NO 的体积分数为 50%，D 正确。

5. B 工业合成硝酸的第一步是氨的催化氧化制备 NO ，A 错误；侯氏制碱法的原理是向饱和食盐水溶液中先通入过量 NH_3 ，再通入 CO_2 得到 NaHCO_3 晶体，过滤得到晶体，加热 NaHCO_3 得到 Na_2CO_3 ，C 错误；工业制硝酸过程中的物质转化：



6. A 由题图可知，E、G、Q、R、T 均为含氮化合物，故 E 为 NH_3 、G 为 N_2 、Q 为 NO 、R 为 NO_2 、T 为 HNO_3 。由以上分析可知，E、G、Q、R、T 所含同种元素化合价依次升高，A 符合题意；E 为 NH_3 ， NH_3 是非电解质，B 不符合题意；E 为 NH_3 ， NH_3 极易溶于水，不能通过排水法收集，C 不符合题意；铜和浓硝酸反应的还原产物是二氧化氮，铜和稀硝酸反应的还原产物是一氧化氮，D 不符合题意。

7. D 根据“价一类”二维图可知，X 为 NH_3 ，Q 为 NO ，Z 为 NO_2 或 N_2O_4 ，P 为 N_2O_5 ，Y 为 HNO_3 ，W 为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。直接加热氯化铵固体分解生成的 HCl 和氨气遇冷后又会化合成氯化铵，A 错误；Z 为 NO_2 或 N_2O_4 ， NO_2 与碱发生氧化还原反应，生成两种盐，不是酸性氧化物，B 错误；氮的固定是指将游离态的氮转化为化合态，X 转化为 Q 的过程是一种化合态转化为另一种化合态，不属于氮的固定，C 错误；浓硝酸见光易分解，需保存在棕色试剂瓶中，并置于阴凉处，D 正确。

【高考真题体验】

1. D 氧化钙和水反应放出大量热，促使氨水中一水合氨分解释放出氨气，A 正确；饱和食盐水能抑制氯气溶解，且能吸收 HCl ，则制取 Cl_2 ，乙可盛饱和食盐水以除去 HCl ，B 正确；氯气密度大于空气，则丙中气体长进短出，可作氯气气体收集装置，C 正确；氨气极易溶于水，容易倒吸，没有防倒吸装置，D 错误。

2. D 向 BaCl_2 溶液中先通入适量 SO_2 ，无明显现象，不能用弱酸制强酸，加入稀硝酸可以氧化 SO_2 ， $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_3^- = 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}^+$ ，则 SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 可以生成白色沉淀，A 正确； CaO 与水反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使 $c(\text{OH}^-)$ 增大，溶剂（水）减少，且反应放热，促使 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解，化学方程式： $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaO} = \text{NH}_3 \uparrow + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ，试管口放一团用水或稀硫酸浸湿的棉花球，既可以减小空气对流，使 NH_3 充满试管，又可以吸收多余的氨气，防止污染空气，B 正确；见光易分解的物质应保存在棕色试剂瓶中； HNO_3 见光易分解，故其应保存在棕色试剂瓶中，C 正确；由氨制硝酸过程中， NH_3 作还原剂，体现了 NH_3 的还原性，D 错误。

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

4. B 反应 1 为实验室制备氨气的反应, 化学方程式为 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NH}_3\uparrow + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 反应 2 是氨气的催化氧化, 化学方程式为 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, 反应 3 为一氧化氮和氧气反应生成二氧化氮, 化学方程式为 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, 反应 4 为二氧化氮、氧气和水反应生成硝酸, $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3$ 。每消耗 0.1 mol NH_4Cl , 生成 0.1 mol 氨气, 但是由于不是标准状况, 则气体体积不是 2.24 L, A 错误; 反应 2 化学方程式为 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, 该反应转移 20e^- , 则每生成 0.1 mol NO, 转移电子数为 $0.5N_A$, B 正确; 根据反应 3, 0.1 mol NO 充分反应后生成 $0.1N_A$ 个 NO_2 , 但是体系中存在 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, 则最终二氧化氮数目小于 $0.1N_A$, C 错误; 根据反应 4 可知, 为使 0.1 mol NO_2 完全转化成 HNO_3 , 至少需要 $0.025N_A$ 个 O_2 , D 错误。

第 17 讲 无机非金属材料 化学与可持续发展

考点一

1. C CO_2 中 C 元素的化合价为 +4 价, 只能发生得电子的还原反应, CO_2 在阴极得电子转化为燃料, 阳极为失电子的氧化反应, C 错误。

2. B A 项, 金刚石和石墨是碳元素的两种不同的单质, 二者互称为碳元素的同素异形体, 正确; B 项, 在 100 kPa 时, 1 mol 石墨转变为金刚石要吸收 1.895 kJ 的热量, 金刚石能量高, 则石墨比金刚石稳定, 错误; C 项, 核素 ${}^{14}_6\text{C}$ 中, 中子数 $= 14 - 6 = 8$, 正确; D 项, 引起温室效应的气体之一 CO_2 分子是含两个碳氧双键形成的直线分子, 分子中含极性共价键, 正确。

考点二

1. B 光导纤维是用二氧化硅制造的, A 错误; Si 与 NaOH 溶液反应生成硅酸钠和氢气, SiO_2 与 NaOH 溶液反应生成硅酸钠和水, B 正确; Si 在自然界中以 SiO_2 、硅酸盐等化合态形式存在, C 错误; 酸性强弱的比较需要在没有外界条件干扰的情况下才能比较, 该反应的反应条件为高温, 干扰了化学反应, 且硅酸钠溶液中通入二氧化碳生成硅酸, 可知碳酸酸性强于硅酸, D 错误。

2. D 醋酸是挥发性酸, 醋酸和碳酸钠反应生成的二氧化碳气流中含有醋酸, 因此不能确定是碳酸与硅酸钠的反应, 还是醋酸与硅酸钠反应, 不能达到实验目的, A 错误; 二氧化硅是酸性氧化物, 但是二氧化硅不溶于水, 与水不反应, B 错误; 胶体为粒子集合体, 即 2 mL $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硅酸钠溶液和盐酸反应后制得硅酸胶体中胶粒数小于 $0.01N_A$, C 错误; 实验室制硅酸: SiO_2 为酸性氧化物, 与 NaOH 溶液反应生成 Na_2SiO_3 溶液, 向 Na_2SiO_3 溶液中通入足量 CO_2 , 可得白色沉淀 H_2SiO_3 , D 正确。

3. A B 项, 操作 A 为过滤, 操作 B 为蒸发浓缩, 是两种不同的操作, 错误; C 项, 二氧化硅和硅酸钠中硅元素的化合价均是 +4 价, 所以该流程中硅元素的化合价没有发生改变, 错误; D 项, 反应器中发生的反应为 $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 此反应不属于氧化还原反应, 错误。

考点三

1. C 水晶、玛瑙的主要成分为 SiO_2 , 不是硅酸盐, A 错误; 制造玻璃的原料是纯碱、石灰石、石英砂, 普通玻璃的主要成分为硅酸盐和二氧化硅, B 错误; 云母的主要成分为铝硅酸盐, C 正确; 陶瓷的传统概念是指以黏土等无机非金属矿物为原材料, 经过高温烧制而成的产品, 所以良渚陶器的主要原料是黏土, D 错误。

2. A 陶瓷烧制的过程涉及燃烧及瓷器中新物质的生成, 属于化学变化, A 错误; 陶瓷的主要成分为硅酸盐, 属于无机非金属材料, B 正确; 陶瓷具有稳定性较强且耐腐蚀的优良性能, C 正确; 传统陶瓷不导电, 可用作绝缘材料, D 正确。

3. B 同位素是同种元素的不同核素的互称, “碳纤维”与金刚石是碳元素的不同单质, 互为同素异形体, B 错误。

考点四

1. **D** 维生素 C 具有还原性，易被氧化，可以做抗氧化剂，A 正确；布洛芬包装上印有的“OTC”是非处方药的标志，可以自行购买和使用，B 正确；硝酸铵是一种高效氮肥，性质不稳定，受热或遇到撞击容易分解，故必须作改性处理后才能施用，C 正确；补铁酱油在酱油中加入一种新型铁强化剂乙二胺四乙酸铁钠，使普通酱油在添加了这种铁强化剂之后具有补充铁元素的功效，属于营养强化剂，D 错误。

2. **C** 黏土塑造瓦罐形状的过程属于物理变化，“烧”制过程有新物质生成，发生了化学反应，A 错误；腌制肉类可添加 NaNO_2 作为防腐剂，但 NaNO_2 有毒，不能作为调味剂来使用，B 错误；豆浆是胶体，加入 CaSO_4 能使豆浆中的蛋白质发生聚沉，C 正确；碘盐中的“碘”是指 KIO_3 ，不是 I_2 ，D 错误。

3. **C** 开发太阳能、水能、风能等新能源，逐步减少使用高能耗的化石燃料，减少二氧化碳的排放，有利于节能减排、保护环境，A 正确；聚乳酸等高分子材料在微生物的作用下可降解为小分子，则用聚乳酸塑料代替传统塑料可减少白色污染，为消除“白色污染”带来了希望，B 正确；燃煤时加生石灰，可减少 SO_2 产生，减少酸雨形成，C 错误；聚乙烯是乙烯加聚后的产物，无毒，耐化学腐蚀，可用于制作食品和药品的包装材料，D 正确。

教考衔接 3 粗硅的制备与提纯

研真题扣教材

【考题】**B** 石英砂 (SiO_2) 和焦炭在高温下反应生成 Si 和 CO，A 正确；Si 晶体中每个 Si 原子与 4 个 Si 原子成键，平均 1 个 Si 原子形成 2 个 Si—Si 键，故 1 mol Si 所含 Si—Si 键的数目为 $2 \times 6.02 \times 10^{23}$ ，B 错误； SiHCl_3 易水解，氢气中混有氧气可能会发生爆炸，故原料气 HCl 和 H_2 应充分去除水和氧气，C 正确； $\text{Si(s)} + 3\text{HCl(g)} \rightleftharpoons \text{SiHCl}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 为气体分子数减小的反应，为熵减反应，D 正确。

练思维提素能

1. **D** 高温条件下，C 能将 CO_2 还原为 CO，故步骤①中 X 是 CO，该反应原理为 $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si} + 2\text{CO}\uparrow$ ，A 错误； SiO_2 是酸性氧化物，但不能与水反应生成硅酸，B 错误；硅也能与氢氟酸反应，反应的化学方程式为 $\text{Si} + 4\text{HF} \rightleftharpoons \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\uparrow$ ，C 错误；已知电负性： $\text{Cl} > \text{H} > \text{Si}$ ，故 SiHCl_3 中 Si 为 +4 价，H 为 -1 价，Cl 为 -1 价，故 SiHCl_3 易水解，遇水可生成 H_2 ，反应的化学方程式为 $\text{SiHCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow + 3\text{HCl}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$ ，D 正确。

2. **C** 本题制备高纯硅，反应 $\text{H}_2 + \text{SiHCl}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si} + 3\text{HCl}$ 应在装置 IV 中进行，装置 I 的目的是制备氢气，氢气中含有水蒸气，会对后续实验产生干扰，必须除去，因此装置 II 的作用是除去氢气中的水蒸气，即装置 II 中盛放浓硫酸，装置 III 的作用是提供 SiHCl_3 气体，因此烧杯中盛装的是热水，A 错误；实验时应先通入氢气，目的是排出装置中的空气，防止发生危险，B 错误；硅单质不与盐酸反应，铁与盐酸反应生成 Fe^{2+} ， Fe^{2+} 被 H_2O_2 氧化成 Fe^{3+} ， Fe^{3+} 与 KSCN 溶液反应，溶液变红色，可以鉴定是否含有铁单质，C 正确；用稀 NaOH 溶液制备 NH_3 ，需要加热，装置 I 中没有加热装置，因此不能用于稀氢氧化钠溶液与氯化铵固体反应制备 NH_3 ，D 错误。

【高考真题体验】

1. **D** P_2O_5 吸水后的产物有毒，不能用作食品干燥剂。

2. **D** 青花釉里红瓷盖罐的主要材料为陶瓷，陶瓷的主要成分是硅酸盐，D 错误。

3. **B** 部分金属（主要是中等活泼的金属）的冶炼是通过高温下发生氧化还原反应来完成的，即热还原法，常用的还原剂有焦炭、CO、 H_2 等，A 项正确；煤的气化是将煤转化为可燃性气体的过程，主要发生的反应为 $\text{C} + \text{H}_2\text{O(g)} \xrightarrow{\text{高温}} \text{CO} + \text{H}_2$ ，该过程属于化学变化，B 项错误；维生素 C（即抗坏血酸）具有还原性，故制作水果罐头时加入维

生素 C 作抗氧化剂，可延长保质期，C 项正确；混凝剂聚合氯化铝在污水中能水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体能吸附污水中细小悬浮物，使其聚集成较大颗粒而沉降下来，D 项正确。

4. C 燃料电池将化学能转化为电能，C 错误。

5. C 石材属于无机非金属材料，A 项正确；由钼、钴、镍、铬等元素组成的发条，其材质属于合金，B 项正确；石英的主要成分为 SiO_2 ，C 项错误； $^{135}_{55}\text{Cs}$ 的质子数为 55，D 项正确。

第 18 讲 常见气体的实验室制备、净化和收集

关键能力培养

1. B Zn 和稀硝酸反应不产生 H_2 ，A 错误； NH_4Cl 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在加热下反应产生氨气，为固与固加热反应，选用 c 做发生装置，氨气的密度比空气小，选向下排空气法，收集装置选 f，B 正确；乙醇、浓硫酸在 170°C 产生 C_2H_4 ，但 b 装置缺少温度计，C 错误；Cu 与稀硝酸生成 NO，NO 会和空气中的 O_2 反应生成 NO_2 ，不能用排空气法收集，D 错误。

2. D 应使用氯化铵和氢氧化钙加热制备氨气，A 错误； NO_2 和水生成硝酸和 NO，不能用排水法收集，B 错误；稀硫酸和碳酸钙生成微溶硫酸钙，阻碍了反应进行，C 错误；硫酸和亚硫酸钠生成二氧化硫，使用向上排空气法收集，尾气使用碱液吸收防止污染，D 正确。

3. B 实验室制备 NH_3 ，可用浓氨水和 CaO 固体反应， $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{CaO}=\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{NH}_3\uparrow$ ，浓氨水易挥发，CaO 固体与水反应放出大量的热，导致温度升高，使得氨气在水中的溶解度进一步减少，以气体的形式逸出，制得氨气，不需要额外加热，可选择 b 装置，制得的氨气中含有水蒸气，可用碱石灰干燥，选择 d 装置，氨气密度比空气小，需用向下排空气法收集，所以需短管进，长管出，可选择 e 装置，但由于 NH_3 极易溶于水，因此处理 NH_3 需要防倒吸，综合可知，连接 b→d→e 可制备收集氨气，A 错误；实验室用浓盐酸和二氧化锰在加热条件下制取氯气，应该用 a 装置制备氯气，浓盐酸具有挥发性导致生成的氯气中含有 HCl，HCl 极易溶于水，NaCl 溶液抑制氯气溶解，所以可以用饱和食盐水除去氯气中的 HCl，应该用酸性干燥剂干燥，所以可以用浓硫酸干燥； Cl_2 密度大于空气，应该用向上排空气法收集，用碱性物质处理尾气，所以连接顺序是 a→f→c→e→d，B 正确；实验室利用亚硫酸钠固体和 70% 浓硫酸反应制备 SO_2 ，反应不需加热，选择 b 装置， SO_2 和 H_2O 反应生成亚硫酸，不能用排水法收集 SO_2 ，所以 g 装置不合适，C 错误；实验室制备 H_2S ，利用硫化亚铁 (FeS) 固体和稀盐酸反应生成 FeCl_2 和 H_2S ，制取 H_2S 的反应物为固体和液体反应不需要加热，可选择 b 装置，但 H_2S 具有还原性，浓硫酸具有强氧化性，两者发生氧化还原反应，所以 c 装置不合适，D 错误。

4. A 装置 A 是实验室制备氯气，B 是除杂装置，C 是干燥装置，D 是制备 ClO_2 的发生装置，E 是为了除去过量的氯气，F 是收集装置，G 是安全瓶，最后是尾气吸收装置。F 为 ClO_2 收集装置， ClO_2 的密度比空气密度大，应该用向上排空气法，所以选择②，A 错误；装置 A 是氯气的制备装置，烧瓶内反应的离子方程式为 $\text{MnO}_2+4\text{H}^++2\text{Cl}^-\xrightarrow{\Delta}\text{Mn}^{2+}+\text{Cl}_2\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$ ，B 正确；装置 E 是为了除去过量的氯气， ClO_2 是一种易溶于水而难溶于有机溶剂的气体，根据相似相溶可用盛有 CCl_4 液体，C 正确；用浓硫酸和氯化钠，利用装置 A 可制备 HCl，D 正确。

5. D A 项，浓硫酸可以制备盐酸的原理是高沸点酸制低沸点酸，浓硫酸的沸点较高，而盐酸的沸点较低，且浓硫酸有吸水性，所以①装置可以制备少量干燥的 HCl 气体，正确；D 项，瓶口出现红棕色气体，为 NO 被 O_2 氧化为 NO_2 ，不是直接产生的，错误。

【高考真题体验】

1. C 利用固体 NH_4Cl 和熟石灰混合加热制取氨气，反应物均为固体，该实验通常在试管中进行，实验时需使试管口稍向下倾斜，防止生成的水回流使试管受热不均匀而炸裂，C 符合题意。

2. C NaCl 固体与浓硫酸加热生成 HCl 气体, 缺少加热装置, A 错误; 氯化氢易溶于水, 为充分吸收氯化氢并防止倒吸, 氯化氢气体应从连接倒置漏斗的导管通入, B 错误; 用过滤法分离出氯化钠晶体, C 正确; 配制氯化钠溶液, 定容时眼睛平视刻度线, D 错误。

3. D NO 与 O₂ 反应生成 NO₂, 不能用排空气法收集 NO, 不选 A; 二氧化锰与浓盐酸共热制备 Cl₂, 反应需要加热, 缺少加热装置, 不选 B; 氨气的密度比空气小, 需要用向下排空气法收集 NH₃, 不选 C; Na₂SO₃ 与浓硫酸反应生成 SO₂, SO₂ 密度比空气大, 用向上排空气法收集 SO₂, 选 D。

4. D MnO₂ 固体加热条件下将 HCl 氧化为 Cl₂, 该装置可用于制备 Cl₂, A 正确; C₂H₄ 不溶于水, 可选择排水法收集, B 正确; 挤压胶头滴管, 水进入烧瓶将 NH₃ 溶解, 烧瓶中气体大量减少压强急剧降低打开活塞水迅速被压入烧瓶中形成红色喷泉, 红色喷泉证明 NH₃ 与水形成碱性物质, C 正确; Na₂CO₃ 与 CO₂ 发生反应, 会消耗 CO₂, 应该选用饱和 NaHCO₃ 溶液, D 错误。

第 19 讲 化学能与热能

考点一

1. C 根据图示, (CH₃)₂NCHO (g) + 2H₂ (g) 的能量大于 N (CH₃)₃ (g) + H₂O (g) 的能量, 所以 DMF 转化为三甲胺的反应是放热反应, A 正确; 化学反应速率与反应的活化能密切相关, 活化能越低反应速率越快, 由图可知, N (CH₃)₃ + OH* + H* 转化为 N (CH₃)₃ (g) + H₂O (g) 对应的活化能 $[E_{正} = (-1.02 \text{ eV}) - (-2.21 \text{ eV}) = 1.19 \text{ eV}]$ 最大, 是该反应历程的决速步, B 正确; 催化剂加快反应速率的机理就是改变反应的历程, 降低反应所需的活化能, 但由于不能改变反应物、生成物的能量, 因此不改变反应的焓变, C 错误; 该历程中最大能垒 (活化能) $E_{正}$ 为 1.19 eV, D 正确。

2. C 由反应过程中的能量变化曲线图可知, A、B、C 三种物质中, B 的能量最高, 物质的能量越高, 其稳定性越弱, 则三种物质中 B 最不稳定, A 正确; 反应物 A 的分子变成活化分子需吸收的能量为 E_1 , 所以反应 A → B 的活化能为 E_1 , B 正确; 物质 B 的能量比物质 C 的能量高, 则 B → C 的反应为放热反应, $\Delta H = E_3 - E_4$, C 错误; 整个反应的 $\Delta H = \Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow C} = E_1 - E_2 + E_3 - E_4$, D 正确。

3. C 1 mol SO₂ (g) 和 0.5 mol O₂ (g) 置于密闭容器中充分反应生成 SO₃ (g), 放出热量 79.2 kJ, 则 2 mol SO₂ (g) 完全反应时放出的热量大于 158.4 kJ, A 错误; H₂ 的燃烧热是指 1 mol 纯 H₂ 完全燃烧生成液态 H₂O 时释放的热量, 故在 101 kPa 下 H₂ (g) 的燃烧热 $\Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则水分解的热化学方程式为 $2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \quad \Delta H = +571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 错误; 根据生成硫化亚铁 17.6 g (即 0.2 mol) 时, 放出 19.12 kJ 热量, 可知生成 1 mol 时放出 95.6 kJ 的热量, 所以硫粉与铁粉反应的热化学方程式为 $\text{Fe} (\text{s}) + \text{S} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{FeS} (\text{s}) \quad \Delta H = -95.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 正确; 合成氨气的反应中, 每生成 2 mol 氨气, 放出 92.4 kJ 的热量, 放出 46.2 kJ 的热量, 说明反应消耗的氮气为 0.5 N_A, D 错误。

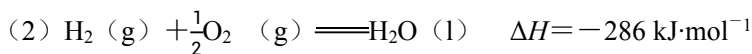
4. (1) $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO} (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N} (\text{CH}_3)_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \quad \Delta H = -1.02 N_A \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $2\text{V}_2\text{O}_4 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{V}_2\text{O}_5 (\text{s}) \quad \Delta H = -222 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} <$

解析: (1) 该反应的总反应为 (CH₃)₂NCHO (g) 和 H₂ (g) 反应生成 N (CH₃)₃ (g) 和 H₂O (g), 由图可知, 1 个 (CH₃)₂NCHO (g) 参加反应时放出热量 1.02 eV, 则反应的热化学方程式为 $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO} (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N} (\text{CH}_3)_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \quad \Delta H = -1.02 N_A \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 由图可知, 第二步反应为 V₂O₄ (s) 与 O₂ (g) 反应生成 V₂O₅ (s), 反应的 $\Delta H = -222 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应的热化学方程式为 $2\text{V}_2\text{O}_4 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{V}_2\text{O}_5 (\text{s}) \quad \Delta H = -222 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 总反应的反应热 $\Delta H = - (222 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该反应为可逆反应, 可逆反应不可能完全反应, 所以 1 mol SO₂ 与 0.5 mol O₂ 完全反应放出的热量小于 $198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 99 \text{ kJ}$ 。

5. D H_2O 应该为液态, A 错误; $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +137 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, B 错误; 氢气的燃烧热为 $285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, C 错误; $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1559.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, D 正确。

6. (1) -286



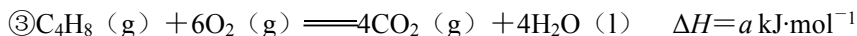
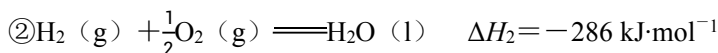
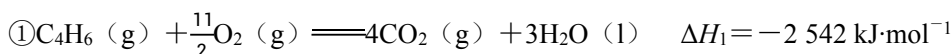
解析: (1) 电解液态水制备 $1 \text{ mol O}_2(\text{g})$, 电解反应的 $\Delta H = +572 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由此可以判断, $2 \text{ mol H}_2(\text{g})$ 完全燃烧消耗 $1 \text{ mol O}_2(\text{g})$ 生成液态水的同时放出的热量为 572 kJ , 故 $1 \text{ mol H}_2(\text{g})$ 完全燃烧生成液态水放出的热量为 286 kJ , 因此, $\text{H}_2(\text{g})$ 的燃烧热 $\Delta H = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(2) 298 K 时, 1 g H_2 燃烧生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 放热 121 kJ , $1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$ 蒸发吸热 44 kJ , 则 1 mol H_2 燃烧生成 $1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$ 放热 286 kJ , 所以表示 H_2 燃烧热的热化学方程式为 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

考点二

1. C ① $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +698 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ② $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H_2 = +15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ③ $\text{Cl}^-(\text{g}) = \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H_3 = -378 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ④ $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{g}) \quad \Delta H_4$; ⑤ $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H_5 = +3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ⑥ $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H_6 = -530 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 根据盖斯定律, 由⑤+①-⑥-②+③得④, $\Delta H_4 = +838 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, C 正确。

2. (1) -122.5 (2) $\frac{0.3a+0.15b}{4}$ 或 $\frac{6a+3b}{80}$ (3) -2178

解析: (1) 反应 i: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +41.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应 iii: $2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -204.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律, 由 i $\times 2$ + iii 得到反应 ii: $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -122.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(2) 根据盖斯定律: ① $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -a \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} (a > 0)$; ② $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -b \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} (b > 0)$ 。4CO(g) + 2NO₂(g) = N₂(g) + 4CO₂(g) $\Delta H = ① \times 2 + ② = -2a - b \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 标准状况下 3.36 L CO 即 0.15 mol 时, 放出的热量为 $\frac{2a+b}{4} \times 0.15 = \frac{0.3a+0.15b}{4} \text{ kJ}$ 或 $\frac{6a+3b}{80} \text{ kJ}$ 。(3) 燃烧热是在 101 kPa 时, 1 mol 纯物质完全燃烧生成指定产物时所放出的热量, 由表格数据可知:



由盖斯定律, ③-①-②得反应 $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) = \text{C}_4\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = a \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - \Delta H_1 - \Delta H_2 = +110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则 $a = -2718$ 。

3. C 总反应放热, 转化过程 H^+ 、 Cl^- 溶于水的过程放出热量, $\Delta H_5 < 0$, $\Delta H_6 < 0$, A 正确; 氯化氢气体分解为氢原子和氯原子的过程吸热, $\Delta H_2 > 0$, B 正确; $\text{HCl}(\text{g})$ 溶于大量水的过程放热, 即 $\Delta H_1 < 0$, 又根据盖斯定律可知, $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 < 0$, C 错误; 气态氢原子失去一个电子形成气态氢离子吸热, $\Delta H_3 > 0$, 气态氯原子得到一个电子形成气态氯离子放热, $\Delta H_4 < 0$, 因此 $\Delta H_3 - \Delta H_4 > 0$, D 正确。

4. A 将 A 中的热化学方程式依次编号为①、②, 由①-②可得 $2\text{S}(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 < 0$, 即 $\Delta H_1 < \Delta H_2$, A 错误; $\text{Br}_2(\text{g})$ 具有的能量高于等量的 $\text{Br}_2(\text{l})$ 具有的能量, 故 $1 \text{ mol Br}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$

反应生成 $\text{HBr}(\text{g})$ 放出的热量比 $1 \text{ mol Br}_2(\text{l})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{HBr}(\text{g})$ 放出的热量多, 则有 $\Delta H_1 < \Delta H_2$, B 正确; 将 C 中的两个热化学方程式依次编号为①、②, 根据盖斯定律, 由①-②得 $4\text{Al}(\text{s}) + 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Fe}(\text{s})$, 则有 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 < 0$, 则 $\Delta H_1 < \Delta H_2$, C 正确; Cl_2 比 Br_2 活泼, 与 H_2 反应时越容易, 放出的热量越多, ΔH 越小, 故 $\Delta H_1 < \Delta H_2$, D 正确。

教考衔接 4 中和反应反应热的测定与拓展

研真题扣教材

【考题】 (1) $418(T_1 - T_0)$

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

解析: (1) 由 $Q = cpV_{\text{总}}\Delta T$ 可得 $Q = 4.18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1} \times 1.0 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} \times (50 \text{ mL} + 50 \text{ mL}) \times (T_1 - T_0)^\circ\text{C} = 418(T_1 - T_0) \text{ J}$ 。(2) ① $100 \text{ mL } 0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液含有溶质的物质的量为 0.02 mol , 1.20 g Fe 粉和 0.56 g Fe 粉的物质的量分别为 0.021 mol 、 0.01 mol , 实验 i 中有 0.02 mol CuSO_4 发生反应, 实验 ii 中有 0.01 mol CuSO_4 发生反应, 实验 i 放出的热量多, 则 $b > c$; ②若按实验 i 进行计算, $\Delta H = -\frac{4.18 \times 1.0 \times 100 \times (b-a)}{1000 \times 0.02} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -20.9(b-a) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 若按实验 ii 进行计算, $\Delta H = -\frac{4.18 \times 1.0 \times 100 \times (c-a)}{1000 \times 0.01} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -41.8(c-a) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

练思维提素能

1. C 金属铜散热快, 用铜质的搅拌器会使所测放出的热量偏小, ΔH 偏大, A 正确; 要确保热量不散失, 应一次性迅速加入盐酸, 分批加入盐酸会导致所测得的最高温度比较低, 那么放出的热量就少, ΔH 为负值, 则放出热量越少, ΔH 越大, B 正确; 测量 Na_2CO_3 溶液的温度后若直接测盐酸温度, Na_2CO_3 和盐酸反应会导致热量散失, C 错误; 3 次实验温度差分别为 0.7°C 、 0.7°C 、 2.5°C , 第三次数据误差大, 舍去, 取平均温度差为 0.7°C , 从题给数据知, 盐酸略过量, 生成 0.015 mol 的 CO_2 , 则放出热量 $Q = cm\Delta t = 4.18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1} \times 110 \text{ g} \times 0.7^\circ\text{C} = 321.86 \text{ J}$, 则得 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) = 2\text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -\frac{321.86 \times 10^{-3} \text{ kJ}}{0.015 \text{ mol}} \approx -21.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, D 正确。

2. (1) CD 热传导的速率快 确保可燃物完全燃烧

(2) 3.00 8.8 (3) 1 335.8 bd

解析: 用弹式热量计来测量 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的燃烧热, 先用 1.00 g 苯甲酸燃烧实验来测定绝热套内水温升高 1°C 需要的热量, 然后将 1.00 g 苯甲酸换成 $1.00 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$, 测量水上升的温度, 根据公式测出放出的热量。(1) 搅拌器适宜的材质为导热性能差的陶瓷和玻璃纤维; 氧弹的材质为不锈钢, 原因是不锈钢热传导的速率快; 氧弹内注满过量高纯氧气的目的是确保可燃物完全燃烧。(2) 实验①温差为 $(28.01 - 25.00)^\circ\text{C} = 3.01^\circ\text{C}$, 实验②温差为 $(27.49 - 24.50)^\circ\text{C} = 2.99^\circ\text{C}$, 实验③温差为 $(28.55 - 25.55)^\circ\text{C} = 3.00^\circ\text{C}$, 实验④温差为 $(28.42 - 24.00)^\circ\text{C} = 4.42^\circ\text{C}$, 实验④数据误差较大应该舍去, 苯甲酸完全燃烧, 弹式热量计内筒升高的温度平均为 $\frac{3.01 + 2.99 + 3.00}{3}^\circ\text{C} = 3.00^\circ\text{C}$, 1 g 苯甲酸完全燃烧放出 26.4 kJ 热量, 则该热量计绝热套内水温升高 1°C 需要的热量为 $\frac{26.4}{3.00} \text{ kJ} = 8.8 \text{ kJ}$ 。(3) 用电子天平称量 $1.00 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$ 替换苯甲酸, 测得内筒温度改变的平均值为 3.30°C , 放出的热量为 $3.30 \times 8.8 \text{ kJ} = 29.04 \text{ kJ}$, 可换算出 $1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 完全燃烧放出的热量为 $\frac{1 \text{ mol} \times 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1 \text{ g}} \times 29.04 \text{ kJ} \approx 1335.8 \text{ kJ}$, 测得的数据与实际相比偏低, 点燃乙醇时, 引燃电阻丝工作时间比引燃苯甲酸的时间更长, 测得数据偏大, a 不选; 乙醇未完全燃烧, 会导致测得数据偏低, b 选; 苯甲酸实际质量大于 1 g 会导致测得 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 燃烧放出的热量偏大, c 不选; 苯甲酸未完全燃烧会导致测得 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 燃烧放出的热量偏小, d 选。

【高考真题体验】

1. B A项,该装置是开放装置,与外界存在热交换,不能进行中和反应反应热的测定;B项,装置用于测定中和反应的反应热,温度计测温度、玻璃搅拌器起搅拌作用,装置密封、隔热保温效果好,正确;C项,测定中和反应的反应热实验中温度计用于测定溶液温度,因此不能与烧杯内壁接触,并且大烧杯内空隙需用硬纸板填充和大小烧杯口部平齐,防止热量散失;D项,酸碱中和滴定操作中没有很好的保温措施,热量损失较多,不能用于测定中和反应的反应热。

2. B 根据盖斯定律,由①+②-③可得反应: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$, 该反应 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = 247 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (-131 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 根据 $\Delta H = \text{反应物键能} - \text{生成物键能}$ 可得: $\Delta H = 4c + 2b - 3a - \text{CO}(\text{g})$ 中的碳氧键键能 $= 206$, $\text{CO}(\text{g})$ 中的碳氧键键能 $= (-206 - 3a + 2b + 4c) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, B 正确。

3. 吸 587.02 该反应为吸热反应,升高温度,反应正向移动

解析:根据盖斯定律,由第一个反应+第二个反应,可得热化学方程式 $\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$ $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +74.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (+219.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = +293.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则制备 56 g Si (2 mol) 需要吸收的热量为 $293.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times 2 \text{ mol} = 587.02 \text{ kJ}$; 该反应为吸热反应,则升高温度,反应正向进行,有利于制备硅。

4. $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

解析:设目标反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CaO}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 为 IV, 根据盖斯定律, $\text{IV} = \text{I} + \text{II} + \text{III}$, 所以 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ 。

第 20 讲 原电池 化学电源

考点一

1. D 图中装置 I、II 都是原电池装置,装置 I 中, Zn 为负极,发生氧化反应 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, 装置 II 中, Fe 为负极,发生氧化反应 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, A 错误;装置 I 中, Fe 为正极,发生还原反应 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, 装置 II 中, Cu 为正极,发生还原反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow$, B 错误;原电池工作时,阳离子向正极移动,阴离子向负极移动,装置 I 中, Zn 为负极, Fe 为正极,盐桥中的阳离子向左侧烧杯移动,装置 II 中, Fe 为负极, Cu 为正极,盐桥中的阳离子向右侧烧杯移动, C 错误;放电过程中,装置 I 左侧烧杯,发生还原反应 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, 生成氢氧根离子,装置 II 右侧烧杯中,发生还原反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow$, 消耗氢离子,故溶液的 pH 均增大, D 正确。

2. (1) $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 还原 (2) BD

解析:(1)铁属于活泼的金属,该原电池工作过程中,铁是负极,电池的负极上的电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, 石墨电极是正极,正极上发生了得到电子的还原反应。(2)电子不能进入溶液,外电路的电子移动的方向:铁电极____,石墨, A 错误;原电池中阳离子移向正极,则盐桥中的 K^+ 会向右侧烧杯移动, B 正确;铁失去电子转化为亚铁离子,所以 FeCl_2 溶液的颜色会逐渐变深, C 错误;将 KCl 盐桥换成 AgNO_3 盐桥,银离子进入右侧溶液中,与氯离子结合生成氯化银沉淀,因此该装置不能长时间正常工作, D 正确。

3. C 由实验①可知, a 作原电池负极, b 作原电池正极,金属活动性: $a > b$; 由实验②可知, b 极有气体产生, c 极无变化,则活动性: $b > c$; 由实验③可知, d 极溶解,则 d 作原电池负极, c 作正极,则活动性: $d > c$; 由实验④可知,电流从 a 极流向 d 极,则 d 极为原电池负极, a 极为原电池正极,则活动性: $d > a$ 。综上所述可知,活动性: $d > a > b > c$ 。

4. C 电能来源于苹果和金属锌的反应放出的能量, A 错误; Al 可以和 NaOH 溶液反应, Mg 不和 NaOH 溶液反应, 该原电池中 Al 为负极, Mg 为正极, 不能比较金属活动性: $Mg > Al$, B 错误; 开始时, 铁与浓硝酸反应生成氧化膜, 铁为负极, 铁表面钝化之后, 无法与浓硝酸继续反应, 则铜与浓硝酸反应, 此时铜为负极, D 错误。

5. B (1) 中 Mg 作负极; (2) 中 Al 作负极; (3) 中铜作负极; (4) 是铁的吸氧腐蚀, Fe 作负极。

考点二

1. A 甲装置为原电池, 左侧铜片为负极, 右侧银片为正极, 盐桥中阳离子向正极移动, 即向 $AgNO_3$ 溶液移动, A 错误; Ag_2O 被还原作正极, 生成 Ag 和 OH^- , 电极反应式为 $Ag_2O + 2e^- + H_2O = 2Ag + 2OH^-$, B 正确; 石墨棒作正极, 锌筒作负极, 锌发生氧化反应被消耗, 所以锌筒会变薄, C 正确; 图为铅酸蓄电池, 放电时的总反应为 $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$, 所以使用一段时间后, 酸性减弱, 导电能力下降, D 正确。

2. C 根据总反应方程式分析, 锌化合价升高, 失去电子, 因此该电池 Zn 为负极, MnO_2 为正极, A 正确; 该电池 MnO_2 为正极, 由电池总反应式减去负极反应式 $Zn - 2e^- + 2OH^- = ZnO + H_2O$, 即得正极反应式 $MnO_2 + e^- + H_2O = MnO(OH) + OH^-$, B 正确; 导电时外电路电子由负极 (Zn) 流向正极 (MnO_2), 电子不在内电路中移动, C 错误; 这种“软电池”采用薄层纸片作为载体和传导体, 则说明电池工作时水分子和 OH^- 都能通过薄层纸片, D 正确。

3. C 由充电时电极 a 的反应式可知, 电极 a 发生还原反应, 则充电时电极 a 为阴极, 电极 b 为阳极, A 项错误; 放电时, 负极 $Na_3Ti_2(PO_4)_3$ 转化为 Na^+ , 正极 Cl_2 发生还原反应生成 Cl^- , NaCl 溶液的浓度增大, 但溶液一直为中性, 故放电时 NaCl 溶液的 pH 不变, B 项错误, C 项正确; 充电时, 每生成 1 mol Cl_2 , 则转移 2 mol 电子, 由题干电极 a 反应式可知, 有 2 mol Na^+ 参与反应, 则电极 a 质量理论上增加 46 g, D 项错误。

4. A 由图可知, 通入 O_2 的电极 I 为燃料电池的正极, 酸性条件下 O_2 在正极发生还原反应生成水, 电极 II 为负极, G-CHO 在负极发生氧化反应生成 G-COOH 和 H^+ 。通入 O_2 的电极 I 为燃料电池的正极, 电极 II 为负极, 则电极 I 的电势高于电极 II, B 错误; 血液不能传递电子, 工作时, 电子流向: 电极 II → 传感器 → 电极 I, C 错误; 电极 II 为负极, G-CHO 在负极发生氧化反应生成 G-COOH 和 H^+ , 电极反应式为 $G-CHO + H_2O - 2e^- = G-COOH + 2H^+$, D 错误。

素养提升 10 新型化学电源“四”考点

素养强化

1. D 由电池装置图可知, 放电时 Zn 为负极, 电极反应为 $Zn - 2e^- + 4OH^- = Zn(OH)_4^{2-}$, 多孔碳为正极, 电极反应为 $S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$; 充电时 Zn 为阴极, 电极反应为 $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- = Zn + 4OH^-$, 多孔碳为阳极, 电极反应为 $2S_2O_3^{2-} - 2e^- = S_4O_6^{2-}$ 。A. 放电时为原电池, 原电池中 K^+ 向正极移动, 正确; B. 碱性环境中 $Zn(OH)_4^{2-}$ 生成说明 $Zn(OH)_2$ 能与碱反应, $Zn(OH)_2$ 既能与酸反应又能与碱反应, 说明 $Zn(OH)_2$ 有两性, 正确; C. 充电时为电解池, 根据以上分析可知, 总反应为 $Zn(OH)_4^{2-} + 2S_2O_3^{2-} = Zn + 4OH^- + S_4O_6^{2-}$, 正确; D. 由电极反应 $2S_2O_3^{2-} - 2e^- = S_4O_6^{2-}$ 可知, 生成 1 mol $S_4O_6^{2-}$ 转移电子的物质的量为 2 mol, 应有 2 mol K^+ 穿过离子交换膜, 错误。

2. C 由图可知, 放电时, 电极 a 上 MnO_2 转化为 Mn^{2+} , 发生还原反应, 电极 b 上 Cu_2S 转化为 S 和 Cu^{2+} , 发生氧化反应, 则电极 a 为正极, 电极 b 为负极; 充电时, 电极 a 上 Mn^{2+} 转化为 MnO_2 , 发生氧化反应, 电极 b 上 S 和 Cu^{2+} 转化为 Cu_2S , 发生还原反应, 此时电极 a 为阳极, 电极 b 为阴极。充电时, S 和 Cu^{2+} 转化为 Cu_2S , 发生还原

反应, 则电极 b 为阴极, A 错误; 根据以上分析, 充电时, 电极 b 为阴极, 则电极 a 为阳极, 电极 a 的电极反应为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$, 阳极附近溶液的 pH 减小, B 错误; 放电时, 电极 b 为负极, 负极的电极反应为 $\text{Cu}_2\text{S} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{Cu}^{2+}$, C 正确; 放电时, 溶液中 Cu^{2+} 向正极移动, 即向电极 a 方向迁移, D 错误。

3. (1) 负 阳 (2) $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}^+$ (3) $\frac{1}{8}$ 或 0.125

解析: 该装置为原电池, 有机废水中的 CH_3COOH 发生氧化反应生成 CO_2 , 则电极 a 为负极, 负极反应式为 $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}^+$, 电极 b 为正极, NO_2^- 被还原生成 N_2 , 正极反应式为 $2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 电池工作时, 阴离子移向负极、阳离子移向正极, 即海水中的 Na^+ 通过阳离子交换膜移向 b 极, Cl^- 通过阴离子交换膜移向 a 极, 可实现海水淡化, 则 X 离子交换膜为阴离子交换膜, Y 离子交换膜为阳离子交换膜。 (3) 若海水脱盐 (NaCl) 17.55 g 即 $\frac{17.55 \text{ g}}{58.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.3 \text{ mol}$, 则有 0.3 mol Na^+ 经过阳离子交换膜进入 b 极, 0.3 mol Cl^- 经过阴离子交换膜进入 a 极, 电路上有 0.3 mol 电子经过, 则在两个电极上产生的气体的物质的量总共为 $\frac{0.3 \text{ mol}}{8} \times 2 + \frac{0.3 \text{ mol}}{6} = 0.125 \text{ mol}$ 。

【高考真题体验】

1. D 酸性锌锰干电池中, 锌筒为负极, 电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, 石墨电极为正极, A 错误, D 正确; 原电池工作时, 阳离子向正极 (石墨电极) 方向移动, B 错误; MnO_2 发生得电子的还原反应, C 错误。

2. C 充电时 Zn^{2+} 向阴极移动, A 错误; 由题意知, 放电时, MnO_2 转化为 MnOOH 和 ZnMn_2O_4 , B 错误; 放电时, MnO_2 电极为正极, 发生的反应有 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnOOH} + \text{OH}^-$, C 正确; 根据放电时 Zn 电极的电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ 可知, Zn 电极质量减少 0.65 g (0.01 mol) 时, 电路中通过 0.02 mol 电子, 故 MnO_2 电极有 0.02 mol MnO_2 发生反应, 但 MnO_2 转化为 MnOOH 和少量 ZnMn_2O_4 , 故生成的 MnOOH 的物质的量小于 0.020 mol, D 错误。

3. C 标注框内 Zn 和 N 之间存在配位键, N 和 C、C 和 C、C 和 H 之间存在共价键, A 项正确; 放电时 Zn 为负极, 电极反应式为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, Zn-TCPP 为正极, 电极反应式为 $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$, 则电池总反应为 $\text{Zn} + \text{I}_3^- \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{Zn}^{2+} + 3\text{I}^-$, B 项正确; 充电时 Zn 为阴极, 阴极反应式为 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$, Zn^{2+} 主要来自电解质溶液, C 项错误; 根据放电时负极反应式: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ 知, 消耗 0.65 g Zn, 即 0.01 mol Zn, 理论上转移 0.02 mol 电子, D 项正确。

4. D 放电过程中产生 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 由图可知, 放电过程中氮气得到电子发生还原反应生成 Li_3N , Li_3N 又转化为 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 和 LiCl , 则左侧电极为正极, 右侧电极为负极; 放电过程中负极锂失去电子形成锂离子, 锂离子通过阳离子交换膜进入左侧生成 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, A 错误; 锂为活泼金属, 会和水反应, 故电解质溶液不能为水溶液, B 错误; 充电过程中电解 LiCl 失去电子发生氧化反应产生 Cl_2 : $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2\uparrow$, 锂离子在阴极得到电子发生还原生成锂单质: $2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Li}$, 则理论上每生成 1 mol Cl_2 , 同时生成 2 mol Li, C 错误; 放电过程中, 正极氮气得到电子发生还原反应生成 Li_3N , Li_3N 又转化为 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 和 LiCl , 负极锂失去电子发生氧化反应生成锂离子, 总反应为 $6\text{Li} + \text{N}_2 + 4\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl} \rightleftharpoons 2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi} + 4\text{LiCl}$, D 正确。

5. C 由题图中的物质转化知, a 极作正极, 电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, b 极作负极, 电极反应为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$, 该电池的总反应为 $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, A 正确; 由题图可知, b 电极上发生转化: $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$, 反应前后 CuO 的性质和数目不变, 故 b 电极上 CuO

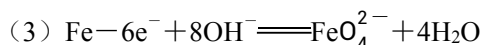
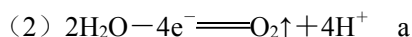
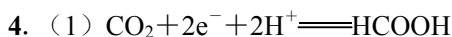
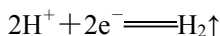
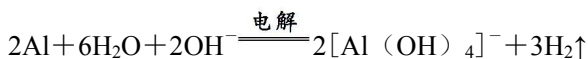
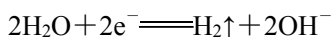
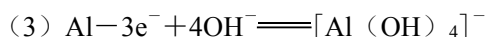
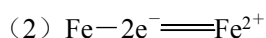
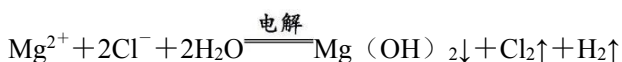
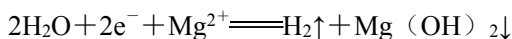
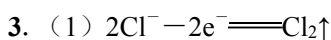
通过 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{I})$ 相互转变起催化作用, B 正确; 根据负极的电极反应式可知, 当消耗 18 mg (0.1 mmol) 葡萄糖时, 转移 0.2 mmol 电子, 故理论上 a 电极有 0.2 mmol 电子流入, C 错误; 电池中, 阳离子向正极迁移, 由分析知, b 电极为负极, a 电极为正极, 故两电极间血液中的 Na^+ 在电场驱动下的迁移方向为 $\text{b} \rightarrow \text{a}$, D 正确。

第 21 讲 电解池 金属的腐蚀与防护

考点一

1. D 电解稀硫酸时, 实质上是电解水, 溶剂的质量减少, 溶质的质量不变, 所以溶液的浓度增大, 氢离子的浓度增大, 溶液的 pH 变小, A 错误; 电解稀氢氧化钠溶液时, 实质上是电解水, 溶剂的质量减少, 溶质的质量不变, 所以溶液的浓度增大, 氢氧根离子的浓度增大, 溶液的 pH 变大, B 错误; 电解硫酸钠溶液时, 实质上是电解水, 阴极上氢离子得电子生成氢气, 阳极上氢氧根离子失电子生成氧气, 根据得失电子守恒, 在阴极上和阳极上析出产物的物质的量之比为 2:1, C 错误; 电解氯化铜溶液时, 阴极上铜离子得电子生成铜, 阳极上氯离子失电子生成氯气, 根据得失电子守恒, 在阴极上和阳极上析出产物的物质的量之比为 1:1, D 正确。

2. A 由题意知 a 极板质量增加, a 为阴极, 则 b 为阳极, x 为电源负极, y 为电源正极, 参考各个选项知, A 项符合题意, 电解时, a 极板有 Cu 附着, b 极板有 O_2 放出; B 项不符合题意, 电解时 a 极板无质量变化; C 项不符合题意, 阳极为 Fe, 为活性电极, 电解时 Fe 在阳极放电溶解, 无气体生成; D 项不符合题意, 电解时, Cl^- 在阳极放电生成 Cl_2 , Cl_2 为黄绿色、有刺激气味的气体。



解析: (1) 该装置为电解池, Pt 是阳极, Cu 是阴极, 在酸性条件下 CO_2 在阴极发生还原反应生成甲酸, 电极反应式为 $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{HCOOH}$ 。(2) 阴离子在阳极放电, 根据阳极的放电顺序可知, 应该是水中的 OH^- 放电, 发生氧化反应, 故知其电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$; 阳极放电产生的 H^+ 通过阳离子交换膜向右侧移动

至 a, 阴极部分中的 SO_3^{2-} 与 H^+ 结合变成 HSO_3^- , 故知 a 室的 HSO_3^- 的浓度增加。(3) 由题干电解装置图可知, 阳极是 Fe 失去电子, 在碱性条件下生成 FeO_4^{2-} , 阳极电极反应式为 $\text{Fe}-6\text{e}^-+8\text{OH}^-=\text{FeO}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}$ 。

考点二

1. D 氯碱工业中的总反应为 $2\text{Cl}^-+2\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{\text{电解}}2\text{OH}^-+\text{H}_2\uparrow+\text{Cl}_2\uparrow$; 电解池中阳极失电子发生氧化反应, 氯碱工业中 Cl_2 为氧化产物, 所以电极 A 为阳极, 电极 B 为阴极。A. 根据分析可知电极 A 为阳极, 发生氧化反应生成氯气, 正确; B. 阳极发生反应的方程式为 $2\text{Cl}^--2\text{e}^-=\text{Cl}_2\uparrow$, 阴极: $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=\text{H}_2\uparrow+2\text{OH}^-$, 为了防止生成的氯气与氢氧化钠发生反应, 氢氧化钠要从 d 口流出, 所以要防止 OH^- 流向阳极即电极 A, 该离子交换膜为阳离子交换膜, 正确; C. 根据 B 选项的分析可知饱和 NaCl 从 a 处进, NaOH 溶液从 d 处出, 正确; D. 因为有阳离子交换膜的存在, OH^- 不发生迁移, Na^+ 迁移到 B 电极, 错误。

2. C 电解过程是电能转化为化学能的过程, A 错误; 电解过程中, 粗镍作精炼池的阳极, 比镍活泼的金属锌、铁和镍在阳极失去电子发生氧化反应生成金属阳离子, B 错误; 粗镍作精炼池的阳极, 比镍的金属性弱的铜、铂和金等金属不能在阳极发生氧化反应而沉积, 形成可以回收的阳极泥, C 正确; 粗镍作精炼池的阳极, 比镍活泼的金属锌、铁和镍在阳极失去电子发生氧化反应生成金属阳离子, 镍离子在阴极得到电子发生还原反应生成镍, 溶液中镍离子的浓度减小, D 错误。

3. D 电镀时, 镀层金属作阳极, 镀件作阴极, 待镀铁制品作阴极应与直流电源负极相连, A 正确; 电镀时溶液中的阴离子移向阳极, 故 SO_4^{2-} 移向阳极, B 正确; 镀铜时, 阴极发生还原反应 $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Cu}$; 铜片作阳极发生氧化反应 $\text{Cu}-2\text{e}^-=\text{Cu}^{2+}$, 理论上阳极减少的铜和阴极增加的铜的质量相等, C 正确; 待镀铁制品增重 0.64 g, 即阴极生成的铜为 0.01 mol, 根据电极反应式 $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^-=\text{Cu}$ 可知电路中通过的电子为 0.02 mol, D 错误。

4. B 该装置为电解池, 与直流电源正极相连的 Fe 作阳极, 碱性条件下, 铁失去电子发生氧化反应生成高铁酸根离子, 电极反应式为 $\text{Fe}-6\text{e}^-+8\text{OH}^-=\text{FeO}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}$, Pt 作阴极, 水在阴极处得到电子发生还原反应生成氢气和氢氧根离子, 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=2\text{OH}^-+\text{H}_2\uparrow$, 电解的总反应为 $\text{Fe}+2\text{H}_2\text{O}+2\text{OH}^-=\text{FeO}_4^{2-}+3\text{H}_2\uparrow$, 则电解时, 钾离子通过阳离子交换膜从左向右移动。隔膜为阳离子交换膜, A 正确; 电解的总反应为 $\text{Fe}+2\text{H}_2\text{O}+2\text{OH}^-=\text{FeO}_4^{2-}+3\text{H}_2\uparrow$, 总反应中消耗氢氧根离子, 故需要补充 KOH, B 错误; Fe 电极上发生的反应为 $\text{Fe}-6\text{e}^-+8\text{OH}^-=\text{FeO}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}$, C 正确; Pt 电极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=2\text{OH}^-+\text{H}_2\uparrow$, 电路中每转移 0.2 mol e^- , 产生 0.1 mol H_2 , 标准状况下的体积为 2.24 L, D 正确。

5. D 由题图可知, 电极 I 上硫化氢失电子生成硫, 则电极 I 为阳极, 电极 II 为阴极, 硝酸根离子得电子生成一水合氨, 电极反应式为 $\text{NO}_3^-+8\text{e}^-+7\text{H}_2\text{O}=\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+9\text{OH}^-$ 。电极 I 上硫化氢失电子生成硫, 则电极 I 为阳极, a 为电源正极, 电极 I 发生氧化反应, A 正确; 电极 II 为阴极, 硝酸根离子得电子生成一水合氨, 电极反应式为 $\text{NO}_3^-+8\text{e}^-+7\text{H}_2\text{O}=\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+9\text{OH}^-$, B 正确; 若处理含 4 mol H_2S 的废水, 则电路中转移 8 mol 电子, 理论上交换膜通过 8 mol OH^- , C 正确; 阳极的电极反应式为 $\text{H}_2\text{S}-2\text{e}^-=\text{S}\downarrow+2\text{H}^+$, 每生成 1 mol S, 有 2 mol OH^- 经过阴离子交换膜到达阳极区, 并与氢离子结合生成水, 则电解一段时间后, 阳极附近的溶液中 H_2S 浓度减小, pH 增大, D 错误。

6. D a 极区的稀氢氧化钠溶液变为浓氢氧化钠溶液, 说明 a 极区生成了氢氧化钠, 即钠离子通过膜 1 向 a 极区迁移, 膜 1 为阳离子交换膜; 同理, 氯离子通过膜 2 向 b 极区迁移, 膜 2 为阴离子交换膜, A 项正确; 提纯蛋白质, 不能

让蛋白质（胶体粒子）通过膜 1、膜 2，所以膜 1、膜 2 孔径应不大于半透膜孔径，B 项正确；a 极为阴极，发生还原反应： $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-\rightleftharpoons 2\text{OH}^-+\text{H}_2\uparrow$ ，C 项正确；每转移 2 mol 电子，结合电极反应和电荷守恒可知，理论上乳清减少的质量为 2 mol NaCl 的质量，即质量减少 117 g，D 项错误。

考点三

1. D 形成电解池，铁管道连接电源正极作阳极，铁失电子铁管道被腐蚀，A 错误；当有镀锡的铁制品的镀层破损时，铁比锡活泼，铁被腐蚀，B 错误；利用外加电流法保护闸门时，闸门与电源负极相连，使闸门作阴极被保护，C 错误；钢铁表面水膜酸性不强时，钢铁发生吸氧腐蚀，在正极 O_2 发生还原反应，电极反应式为 $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^-\rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ ，D 正确。

2. C 图 1 中生成蓝色沉淀的离子方程式为 $\text{Fe}^{2+}+\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$ ，A 错误；图 2 说明 Zn 保护了 Fe，若把 Zn 换作 Sn，Fe 比 Sn 活泼，Fe 是负极被氧化，现象不相同，B 错误；图 1 中 Fe 是正极，不参与反应，生成了 Fe^{2+} ，则说明 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 可能将 Fe 氧化生成 Fe^{2+} ，C 正确；图 2 中，Zn 为负极被氧化，若在 Zn、Fe 间接入电源时，Fe 连在电源的正极上，则 Fe 被氧化生成 Fe^{2+} ，现象不相同，D 错误。

【高考真题体验】

1. D 钢铁外壳、锌块、海水形成原电池，锌比铁活泼，锌块为负极，钢铁外壳为正极，A 项错误；镶嵌的锌块为负极，发生氧化反应转化为 Zn^{2+} ，需要定期更换，B 项错误；该法利用原电池原理，为牺牲阳极法，C 项错误；锌为负极，发生反应： $\text{Zn}-2\text{e}^-\rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ ，D 项正确。

2. B 图 1 为牺牲阳极法，牺牲阳极一般为较活泼金属，其作为原电池的负极，失去电子被氧化；图 2 为外加电流法，阳极材料为辅助阳极，其通常是惰性电极，本身不失去电子，电解质溶液中的阴离子在其表面失去电子，如海水中的 Cl^- ，A 不正确。图 2 中，外加电压偏高时，钢闸门表面积累的电子很多，除了海水中的 H^+ 放电外，海水中溶解的 O_2 也会竞争放电，故可发生反应： $\text{O}_2+4\text{e}^-+2\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ ，B 正确。图 2 为外加电流法，理论上只要能对抗钢闸门表面的腐蚀电流即可，当钢闸门表面的腐蚀电流为零时保护效果最好；腐蚀电流会随着环境的变化而变化，若外加电压保持恒定不变，则不能保证抵消腐蚀电流，不利于提高对钢闸门的防护效果，C 不正确。图 1、图 2 中，当钢闸门表面的腐蚀电流为零时，说明从牺牲阳极或外加电源传递过来的电子阻止了 $\text{Fe}-2\text{e}^-\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 的发生，钢闸门不发生化学反应，但是牺牲阳极上发生了氧化反应，辅助阳极上也发生了氧化反应，D 不正确。

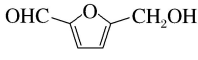
3. B 由题图可知，多孔电极 1 上 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生还原反应生成 $\text{H}_2(\text{g})$ ，则多孔电极 1 为阴极，电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^-\rightleftharpoons 2\text{H}_2+2\text{O}^{2-}$ ；多孔电极 2 上 O^{2-} 发生氧化反应生成 $\text{O}_2(\text{g})$ ，多孔电极 2 为阳极，电极反应式为 $2\text{O}^{2-}-4\text{e}^-\rightleftharpoons \text{O}_2\uparrow$ 。多孔电极表面积大，可增大其与水蒸气的接触面积，A 项正确；电极 2 作阳极， O^{2-} 发生氧化反应，电极反应式为 $2\text{O}^{2-}-4\text{e}^-\rightleftharpoons \text{O}_2\uparrow$ ，B 项错误；电解池中阴离子向阳极移动，即 O^{2-} 从多孔电极 1 向多孔电极 2 移动，C 项正确；阴极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^-\rightleftharpoons 2\text{H}_2+2\text{O}^{2-}$ ，则分解 2 mol H_2O 时电路中通过 4 mol 电子，故理论上电源提供 2 mol 电子能分解 1 mol H_2O ，D 项正确。

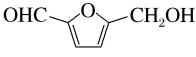
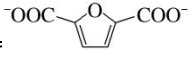
4. D 催化电极 M 上二氧化碳得到电子发生还原反应和水生成甲酸根离子和氢氧根离子： $\text{CO}_2+2\text{e}^-+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons \text{HCOO}^-+\text{OH}^-$ ，甲酸根离子和氢氧根离子通过阴离子膜进入中间室，氢氧根离子和氢离子生成水、甲酸根离子和氢离子生成甲酸，则 M 是阴极，那么 N 是阳极，阳极水失去电子发生氧化反应生成氧气： $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}^-\rightleftharpoons 4\text{H}^++\text{O}_2\uparrow$ ，氢离子通过阳离子膜进入中间室；酸性条件下，电解时电极 N 上水失去电子发生氧化反应生成氧气： $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}^-\rightleftharpoons 4\text{H}^++\text{O}_2\uparrow$ ，A 错误；催化电极 M 上二氧化碳得到电子发生还原反应生成甲酸，B 错误；阳离子交换膜有 1 种离子通过，C 错误；总反应为二氧化碳和水生成甲酸和氧气，D 正确。

考点一

关键能力培养

1. C Zn/ZnO 电极为负极, MoS₂ 电极为正极, 正极电势高于负极电势, A 正确; 正极区消耗的 H⁺ 源于双极膜解离出的 H⁺, 且产生的 NH₃ 会部分溶解, 所以正极区溶液的 pH 不会减小, C 错误; 电子流向: 负极→负载→正极, D 正确。

2. B 由图可知, CO₂ 发生还原反应转化为 HCOOH, 则催化电极 A 为阴极, 催化电极 B 为阳极。阳极电势高于阴极, 故催化电极 A 的电势低于催化电极 B, A 错误; 在碱性条件下, 阳极的  发生氧化反应生成羧酸盐, 电极反应式为

 - 6e⁻ + 8OH⁻ =  + 6H₂O, B 正确; CO₂ 发生还原反应转化为甲

酸: CO₂ + 2e⁻ + 2H⁺ = HCOOH, 则每生成 1 mol 甲酸, 转移 2 mol 电子, 双极膜处有 2 mol 的水解离, C 错误;

结合 B、C 分析的电极反应可知, 转移相同电子时, 理论上消耗的 CO₂ 和 HMF 物质的量之比为 3 : 1, D 错误。

3. C 由 I 室电极产生 O₂, III 室电极产生 H₂ 可知, 左侧为阳极, 右侧为阴极, I 室产生 H⁺ 进入 II 室溶液, 为了保证 II 室溶液电中性, 脱盐室中 SO₄²⁻ 进入 II 室, II 室物质 X 为 H₂SO₄, 故 a 膜为阳离子交换膜, b 膜为阴离子交换

膜, II 室硫酸泵入吸收室用于吸收 NH₃, 脱盐室中 SO₄²⁻ 经过 b 膜进入 II 室, 则 Na⁺ 通过 c 膜进入 III 室, c 膜为阳离子交换膜。a、c 为阳离子交换膜, b 为阴离子交换膜, A 正确; II 室物质 X 为硫酸, 硫酸泵入吸收室用于吸收 NH₃,

B 正确; III 室电极为阴极, 电极反应式 2H₂O + 2e⁻ = H₂↑ + 2OH⁻, 转移 0.14 mol 电子, 共生成 0.14 mol OH⁻,

OH⁻ 除了生成羟基磷灰石, 还要与 NH₄⁺ 反应, 根据 6H₂PO₄⁻ + 14OH⁻ + 10Ca²⁺ = Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂↓ + 12H₂O, 当参与反应的 OH⁻ 少于 0.14 mol, 生成的羟基磷灰石少于 0.01 mol, 0.01 mol 羟基磷灰石为 10.04 g, 故阴极增重

小于 10.04 g, C 错误; III 室要生成羟基磷灰石, 根据得失电子守恒及电荷守恒: 6H₂PO₄⁻ + 14OH⁻ + 10Ca²⁺ = Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂↓ + 12H₂O, D 正确。

4. D 与电源正极相连的为阳极, 石墨是阳极, 阳极室电解液为硫酸, 是水氧化生成 O₂, 电极反应式为 2H₂O - 4e⁻ = 4H⁺ + O₂↑, 不锈钢作阴极, 电解液为 NaOH 溶液, 阴极是水还原生成 H₂, 电极反应式为 2H₂O + 2e⁻ = 2OH⁻

+ H₂↑, 阳极室生成的 H⁺ 透过阳膜进入产品室中, HPO₃²⁻ 和 H⁺ 结合生成 H₃PO₃, 反应离子方程式为 HPO₃²⁻ + 2H⁺ = H₃PO₃; 原料室中阳离子经过离子交换膜进入阴极室, Na⁺ 浓度减小, C 正确; 不锈钢作阴极, 电解液为 NaOH

溶液, 阴极水还原生成 H₂, 电极反应式为 2H₂O + 2e⁻ = 2OH⁻ + H₂↑, OH⁻ 浓度增大, 所以溶液的 pH 逐渐升高, D 错误。

考点二

关键能力培养

1. D 由题图知, 左边是原电池装置, 右边是电解池装置, a 处 Cr 元素从 +6 价变成 +3 价, 化合价降低, 发生还原反应, a 为正极, b 为负极。苯酚废水在 d 处被氧化, d 处水分子失去电子形成羟基自由基, 发生氧化反应, d 为电解池阳极, c 为电解池阴极。该装置工作时, 内电路电流由 b 极经 III、II、I 室流向 a 极, A 正确; a 极每产生 1

mol Cr(OH)₃, 转移 3 mol 电子, c 极上的电极反应式为 2H₂O + 2e⁻ = H₂↑ + 2OH⁻, 生成 1.5 mol H₂, 与此同时, 有 3 mol H⁺ 从阳极室透过质子交换膜进入阴极室, 因此 c 极区溶液仍为中性, B 正确; d 极区为阳极区, 电极反应为 H₂O - e⁻ = H⁺ + ·OH, C 正确; 电极 b 的电极反应式为 C₆H₅OH - 28e⁻ + 11H₂O = 6CO₂↑ + 28H⁺, 电极 c 的电

极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ，电极 d 为电解池阳极，电极反应为 $\text{H}_2\text{O} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \cdot\text{OH}$ ， $\cdot\text{OH}$ 可进一步氧化苯酚，化学方程式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 28\cdot\text{OH} \rightleftharpoons 6\text{CO}_2\uparrow + 17\text{H}_2\text{O}$ ，当电极 b 上有 0.3 mol CO_2 生成时，电极 c、d 两极共产生气体 22.4 L（标准状况），D 错误。

2. D b 为电解池的阳极， H_2O 电离出的 OH^- 发生氧化反应生成 O_2 ，电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ ，A 错误；d 为阴离子交换膜， SO_4^{2-} 穿过阴离子交换膜进入阳极室，阳极区 H_2SO_4 溶液浓度不断增大，B 错误；Cu（1）为原电池的正极，电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ ，Cu（2）为原电池的负极，电极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ ，C 错误；浓差电池从开始工作到放电结束，正极区硫酸铜溶液浓度由 $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低到 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，负极区硫酸铜溶液浓度由 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，即正极区被还原的 Cu^{2+} 的物质的量为 $(2.5 - 1.5) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 2 \text{ L} = 2 \text{ mol}$ ，负极区被氧化的 Cu 的物质的量为 $(1.5 - 0.5) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 2 \text{ L} = 2 \text{ mol}$ ，电路中转移 4 mol 电子，电解池阴极区生成 4 mol OH^- ，即阴极区可得 4 mol NaOH，其质量为 160 g，D 正确。

3. （1）A→D （2） $\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}$ （3）64.3%

解析：（1）由装置图可知，电解池左边电极 D 上发生的反应是“苯加氢还原”，则电极 D 是阴极，故导线中电子移动方向为 A→D。（2）该电解池的目的是储氢，故目标产物为环己烷，则生成环己烷的电极反应式为 $\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}$ 。（3）阳极生成的 H^+ 经过高分子电解质膜移动至阴极，一部分 H^+ 与苯反应生成环己烷，还有一部分 H^+ 得电子生成 H_2 （ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow$ ，阴极的副反应），左边（阴极区）出来的混合气体为未参与反应的其他气体、未反应的苯（g）、生成的环己烷（g）和 H_2 。设未反应的苯蒸气的物质的量为 x mol，生成 H_2 的物质的量为 y mol，阴极生成气态环己烷的物质的量为 $(2.4 - x) \text{ mol}$ ，得到电子物质的量为 $6 \times (2.4 - x) \text{ mol}$ ，阴极生成 y mol H_2 得到 2y mol 电子，阳极（电极 E）的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ ，生成 2.8 mol O_2 失去电子的物质的量为 $4 \times 2.8 \text{ mol} = 11.2 \text{ mol}$ ，根据得失电子守恒有 $6 \times (2.4 - x) \text{ mol} + 2y \text{ mol} = 11.2 \text{ mol}$ ；阴极出来的混合气体中苯蒸气的物质的量分数为 $\frac{x \text{ mol}}{10 \text{ mol} + y \text{ mol}} = 0.1$ ；联立解得 $x = 1.2$ ，电流效率为 $\frac{6 \times (2.4 - 1.2) \text{ mol}}{11.2 \text{ mol}} \times 100\% \approx 64.3\%$ 。

4. C 为从海水中提取锂，电极 1 的电极反应式为 $\text{FePO}_4 + \text{e}^- + \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{LiFePO}_4$ ，则电极 1 为阴极，电极 2 为阳极，电极 3 为阴极，电极 4 为阳极，在电极 4 上发生氧化反应： $\text{LiFePO}_4 - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{FePO}_4$ ，实现了锂的提取。保持电源正、负极不变，则电子流向不变，A 错误；电极 2 为阳极，海水中有 Cl^- ，则电极 2 的电极反应式为 $\text{Ag} - \text{e}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$ ，B 错误；通过相同电量，电极 1 上附着的 Li^+ 的量和电极 4 上失去的 Li^+ 的量相等，所以理论上，电极 1 与电极 4 的质量之和保持不变，C 正确；根据得失电子守恒，电路中各处的电量相等，所以理论上，电路中通过 1 mol 电子时，有 1 mol Li^+ 富集在右侧电解液中，D 错误。

5. （1）铁电极 阴极 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{电解}} 4\text{Ag} + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 10\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$ （2）0.224 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

解析：（1）由图示知，甲池中通入甲烷一极为电源负极，通入 O_2 一极为正极，又乙池电解过量 AgNO_3 溶液，结合题意，则 M 极材料是铁电极作阴极， Ag^+ 被还原生成银单质，电极反应 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ ；N 极材料是石墨电极作阳极，电极反应 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ ，故乙池总反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{电解}} 4\text{Ag} + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ ，工作时 M、N 两个电极质量都不减少；通入甲烷的铂电极发生氧化反应，即 $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 10\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$ 。（2）由乙池 M 极反应 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ 知，析出 4.32 g 银即 0.04 mol 时，转移 0.04 mol 电子，又甲池通入 O_2 的 Pt 电极反应为

$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightleftharpoons 4OH^-$ ，所以消耗 $0.01 \text{ mol } O_2$ ，即 $0.01 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.224 \text{ L}$ ；结合乙池 N 极反应 $2H_2O$

$-4e^- \rightleftharpoons O_2 \uparrow + 4H^+$ ，转移 0.04 mol 电子时，生成 $0.04 \text{ mol } H^+$ ，浓度为 $\frac{0.04 \text{ mol}}{0.2 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

教考衔接 5 电有机合成

研真题扣教材

【考题】D 该装置是电解池，电极 b 上 3-甲基吡啶转化为烟酸过程中“加氧少氢”，发生氧化反应，则电极 b

为阳极，电极 a 为阴极，阴极电极反应式为

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2HS-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}, \text{ A、C}$$

正确；电解池中阳离子移向阴极，则 H^+ 移向电极 a，B 正确；根据得失电子守恒可得关系式：

$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{N} \end{array} \sim 6e^-$$

$6HS-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ ，因此生成 6 mol 半胱氨酸的同时生成 1 mol 烟酸，D 错误。

练思维提素能

1. D

根据口诀“正正负负”并结合 SO_4^{2-} 迁移的方向可知，电极 a 为负极，电极 b 为正极，电极 b 的电极反应式为 $H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$ ，反应消耗 H^+ ，生成 H_2O ，故乙室中溶液 pH 增大，B 正确；

【突破口】由题中信息电解苯酚的乙腈 (CH_3CN) 水溶液可在电极上直接合成扑热息痛可知，右侧装置为电解池，则左侧装置为原电池

根据电源正极 (电极 b) 与阳极相连，电源负极 (电极 a) 与阴极相连，则电极 c 为阳极，电极 d 为阴极，结合题中信息可知，电极 c 上 CH_3CN 发生失电子的氧化反应，氧化产物与苯酚反应生成扑热息痛，电极反应式为

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightleftharpoons \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + 2H^+, \text{ A、C 正确；}$$

阴离子交换膜

由上述分析可知，电极 a 为负极，故电极 a 的电极反应式为 $H_2O_2 - 2e^- + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + O_2 \uparrow$ ，合成 1 mol 扑热息痛时，电路中转移 2 mol 电子，理论上有 $1 \text{ mol } SO_4^{2-}$ 由乙室转入甲室，同时甲室生成 $1 \text{ mol } O_2$ 逸出，则理论上甲室中溶液质量增加 $1 \text{ mol} \times 96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 64 \text{ g}$ ，D 错误。

2. B 左侧 PbCu 电极的 Pb 表面 $HOOC-COOH$ 转化为 $HOOC-CHO$ ，发生脱氧的还原反应，Cu 表面 $HOOC-CH=N-OH$ 转化为 $HOOC-CH_2-N^+H_3$ ，发生脱氧、加氢的还原反应，因此 PbCu 电极为阴极；根据题干信息，右侧 Cu 电极上发生失电子的氧化反应，因此 Cu 电极为阳极。根据题干信息可知，Cu 电极所在的阳极区先后发生反应： $HCHO + OH^- \rightleftharpoons HOCH_2O^-$ 、 $HOCH_2O^- + OH^- \rightleftharpoons [OCH_2O]^{2-} + H_2O$ 、 $[OCH_2O]^{2-} - e^- \rightleftharpoons HCOO^- + H^+$ ， H^+ 可转化为 H_2 ，则阳极总反应式为 $2HCHO + 4OH^- - 2e^- \rightleftharpoons 2HCOO^- + H_2 \uparrow + 2H_2O$ ，C 正确；根据阳极总反应可知，每消耗 4 个 OH^- ，电路通过 $2e^-$ ，根据电荷守恒，双极膜中有 2 个 OH^- 向阳极迁移，即阳极区 c (OH^-) 减小，A 正确；由题给信息知，阴极总反应物为 $H_2C_2O_4$ 、 NH_2OH ，总产物为 $H_3N^+CH_2COOH$ ，电极反应式为 $H_2C_2O_4 + NH_2OH + 6e^- + 7H^+ \rightleftharpoons H_3N^+CH_2COOH + 3H_2O$ ，每生成 $1 \text{ mol } H_3N^+CH_2COOH$ ，电路通过 $6 \text{ mol } e^-$ ，双极膜中需有 $6 \text{ mol } H_2O$ 解离出 $6 \text{ mol } H^+$ 向阴极迁移，B 错误；双极膜中 H_2O 解离出的 H^+ 向阴极移动，因此 $H_2C_2O_4$ 在阴极 PbCu 电极的 Pb 表面转化为 $OHCCOOH$ 的反应为 $H_2C_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons OHCCOOH + H_2O$ ，D 正确。

【高考真题体验】

1. C 该装置用于湿法冶铁，则左侧电极为阴极，电极反应式为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 6\text{OH}^-$ ，右侧电极为阳极，电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2\uparrow$ 。由上述分析知，A 项正确；阴极反应产生 OH^- ，阴极区溶液中 OH^- 浓度逐渐升高，B 项正确；理论上每消耗 1 mol Fe_2O_3 ，转移 6 mol 电子，阳极室有 6 mol Cl^- 放电，同时有 6 mol Na^+ 透过阳离子交换膜进入阴极室，阳极室减少 6 mol NaCl ，质量为 $58.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 6 \text{ mol} = 351 \text{ g}$ ，阴极室增加的质量为 $23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 6 \text{ mol} = 138 \text{ g}$ ，C 项错误，D 项正确。

2. C 由题图知，该电池放电时 CO_2 转化为 MgC_2O_4 ，C 元素化合价降低发生还原反应，则多孔碳纳米管电极作正极，Mg 电极作负极，Mg 失电子转化为 Mg^{2+} 。放电时，电池的总反应为 $2\text{CO}_2 + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{MgC}_2\text{O}_4$ ，A 正确；充电时多孔碳纳米管电极作阳极，与电源正极相连，B 正确；充电时，Mg 电极作阴极，电子由阳极经外电路流向 Mg 电极，C 错误；放电时， CO_2 中 C 元素由 +4 价降为 +3 价，故转移 1 mol 电子时，理论上转化 1 mol CO_2 ，D 正确。

3. A b 极上 HCHO 在碱性溶液中被氧化为 HCOO^- ，则 b 极为阳极，阳极反应为 $2\text{HCHO} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\uparrow$ ，阴极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ 。传统电解水过程中每转移 4 mol e^- ，可制得 2 mol H_2 ，耦合 HCHO 高效制 H_2 过程中每转移 4 mol e^- ，阴、阳极均可产生 2 mol 氢气，则相同电量下 H_2 理论产量是传统电解水的 2 倍，A 错误；阴极的电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ ，B 正确；综合图中的离子交换膜为阴离子交换膜及电解池中阴离子向阳极移动知， OH^- 通过阴离子交换膜向 b 极方向移动，C 正确；由上述分析可知，D 正确。

4. (1) $\text{Pb} - 4\text{e}^- + 4\text{CH}_3\text{CH}_2^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (2) 阴极 MgCl^+ 得到电子发生还原反应生成镁单质： $\text{MgCl}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{Cl}^-$ ，在阴极区不断加入适量的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ，发生反应 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ ，实现阴极产物的循环利用 (3) $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 0.5

解析：(1) 电解池的阳极为 Pb，阳极上 Pb 失去电子发生氧化反应生成 $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ，电极反应式为 $\text{Pb} - 4\text{e}^- + 4\text{CH}_3\text{CH}_2^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 。(2) 阴极 MgCl^+ 得到电子发生还原反应生成镁单质： $\text{MgCl}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{Cl}^-$ ，在阴极区不断加入适量的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ，发生反应 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ ，实现阴极产物的循环利用。(3) 由图，A 极二氧化碳得到电子发生还原生成 CO 和 CH_3O^- ： $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ，CO 和 CH_3O^- 再和 Pt^{2+} 反应生成 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ ： $2\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CO} + \text{Pt}^{2+} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{Pt}$ ，则总反应为二氧化碳和甲醇反应生成 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ 和水： $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ；反应中电子转移为 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} \sim 2\text{e}^-$ ，则外电路转移 1 mol 电子时，理论上可生成 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ 的物质的量为 0.5 mol。

第 23 讲 化学反应速率及其影响因素

考点一

1. $0.75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ $0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

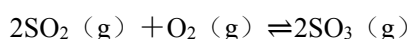
2. $v = \frac{0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times (41.8\% - 33.0\%)}{(180 - 120) \text{ s}} \approx 7.3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$v = \frac{0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times (48.8\% - 41.8\%)}{(240 - 180) \text{ s}} \approx 5.8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

3. (1) 30 (2) $\frac{p_0}{30}$

解析：(1) 吸氢速率 $v = \frac{240 \text{ mL}}{2 \text{ g} \times 4 \text{ min}} = 30 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2) 根据题表中数据列出“三段式”：



起始/mol 4 2 0

变化/mol 2 1 2

10 min 时/

mol 2 1 2

气体总压之比等于气体物质的量之比，所以 10 min 时体系总压满足 $\frac{p_0}{p_{10\min}} = \frac{6}{5}$ ，即 $p_{10\min} = \frac{5}{6}p_0$ kPa， $p_{\text{初始}}(\text{SO}_2) = \frac{2}{3}p_0$

kPa， $p_{10\min}(\text{SO}_2) = \frac{5}{6}p_0 \text{ kPa} \times \frac{2}{5} = \frac{1}{3}p_0 \text{ kPa}$ ，故 $v(\text{SO}_2) = \frac{\frac{2}{3}p_0 \text{ kPa} - \frac{1}{3}p_0 \text{ kPa}}{10\min} = \frac{p_0}{30} \text{ kPa} \cdot \min^{-1}$ 。

4. ④>③=②>①

解析：若四种不同情况下的反应速率都用 A 表示，单位均为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，分别为① $v(\text{A}) = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，② $v(\text{A}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，③ $v(\text{A}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，④ $v(\text{A}) = 0.225 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，所以反应速率的大小关系为④>③=②>①。

考点二

1. B 结合化学方程式以及图中物质的浓度变化，浓度减少的为反应物，浓度增加的为生成物，生成物的浓度增加量之比等于化学计量数之比，可知曲线Ⅲ代表反应物 Z，曲线Ⅰ代表物质 Y，曲线Ⅱ代表物质 X，据此分析解答。曲线Ⅰ代表物质 Y，曲线Ⅲ代表反应物 Z，A 错误； t_1 时刻反应物的浓度大于 t_2 时刻，浓度越大反应速率越快，则 t_1 时刻的正反应速率大于 t_2 时刻，B 正确；升高温度，正反应速率加快，逆反应速率也加快，C 错误；0~40 min，用物质 Z 表示的平均反应速率为 $v(\text{Z}) = \frac{(27-15) \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{40\min} = 0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \min^{-1}$ ，根据速率之比等于化学计量数之比可知，用物质 Y 表示的平均反应速率为 $v(\text{Y}) = 2v(\text{Z}) = 0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \min^{-1}$ ，D 错误。

2. D 由②③可知，温度相同时，pH 越小，氧化率越大，由①②可知，pH 相同时，温度越高，氧化率越大，A、B 错误； Fe^{2+} 的氧化率除受 pH、温度影响外，还受其他因素影响，如浓度等，C 错误。

3. D A 项，由题图可知，该实验的目的是探究其他条件相同时，温度对化学反应速率的影响，正确；B 项，搅拌棒起搅拌作用，目的是增大 SO_2 与 MnO_2 的接触面积，加快反应速率，正确；C 项，只有催化剂不同， FeCl_3 溶液浓度低且左侧装置产生气泡速度较快，可以说明 FeCl_3 对 H_2O_2 的催化效果更好，正确；D 项，浓硫酸氧化性强，且溶于水放热，故利用浓硫酸和稀硫酸探究硫酸与硫代硫酸钠反应的速率大小关系，变量较多，且反应的本质是研究氢离子的浓度的影响，应用不同浓度的稀硫酸，故达不到实验目的，错误。

考点三

1. B 由题图可知，“CO 插入”步骤为放热反应，反应的 $\Delta H = -15.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，A 错误；反应的活化能越大，反应速率越慢，慢反应是反应的决速步骤，由题图可知，Rh 催化作用下，“加氢”步骤的活化能为 $24.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应的活化能最大，所以“加氢”步骤为决速步骤，B 正确；反应的活化能越大，反应速率越慢，由题图可知，Rh 催化作用下，反应的活化能大于 Rh/Mn 催化作用下，所以羟基乙醛的生成速率小于 Rh/Mn 催化作用下，C 错误；由题图可知，生成羟基乙醛的反应为放热反应，升高温度，平衡向逆反应方向移动，羟基乙醛的浓度减小，D 错误。

2. C 由题图可知，反应物总能量高于生成物总能量，为放热反应， $\Delta H < 0$ ，A 错误；反应过程中发生非极性键 H—H 的形成，无非极性键的断裂，B 错误；该历程中最大能垒（活化能）步骤的反应式为 $\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}^* + \text{OH}^*$ ，最大能垒为 $1.86 \text{ eV} - (-0.16 \text{ eV}) = 2.02 \text{ eV}$ ，C 正确；催化剂不改变化学平衡状态，则催化剂不改变 CO 的平衡转化率，D 错误。

3. A 根据图示③④两步历程可知， O_2 使 Fe^{2+} 转化成 Fe^{3+} ，恢复催化剂活性，A 正确；过程①中没有发生非极性键的断裂，过程④中发生了 $\text{O}=\text{O}$ 非极性键的断裂，B 错误；过程②中铁元素化合价发生变化，发生氧化还原反应，

过程③中元素化合价没有变化，没有发生氧化还原反应，C 错误；根据图示，该催化历程的总反应为 $2\text{H}_2\text{S} +$

$\text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，可得关系式： $\text{H}_2\text{S} \sim 2\text{e}^-$ ，理论上，每转化 34 g 即 1 mol H_2S ，转移的电子数目为 $2N_A$ ，D 错误。

4. C 根据题图知， FeO^+ 参加反应后，并未生成，故 FeO^+ 是该反应的反应物，不是催化剂，A 错误；该反应的 $\Delta H = \text{生成物的总能量} - \text{反应物的总能量}$ ，则 $\Delta H = (e - a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，B 错误；已知其他条件不变时，反应物中的元素被质量数更大的同位素替换时，反应速率会变慢，反应的活化能变大，所以相同条件下， CD_4 发生题述反应，反应速率会变慢，则其过渡态 I 的能量比 b 高，C 正确；根据题图可知， CH_3D 发生题述反应，可以获得 CH_3OD 、 CH_2DOH 两种相对分子质量相等的有机产物，D 错误。

5. B 反应 I、III 为放热反应，相同物质的量的反应物，反应 I 放出的热量小于反应 II 放出的热量，反应放出的热量越多，其焓变越小，因此反应焓变：反应 I > 反应 II，A 错误；短时间内反应 I 得到的产物比反应 II 得到的产物多，说明反应 I 的速率比反应 II 的速率快，速率越快，其活化能越小，则反应活化能：反应 I < 反应 II，B 正确；产物 I 和产物 II 存在可逆反应，则产物 II 和产物 I 的比值即为该可逆反应的平衡常数 K ，由于平衡常数只与温度有关，所以选择合适的催化剂，平衡时产物 II 和产物 I 的比例不变，C 错误；根据图中信息，选择相对较长的反应时间，能提高产物 II 的产率，但是根据反应 I 和 III 为放热反应可知，反应 II 也为放热反应，反应 II 和 III 均为放热反应，所以降低温度才能提高产物 II 的产率，D 错误。

素养提升 11 速率方程和阿伦尼乌斯公式

素养强化

1. D 由阿伦尼乌斯公式可知，活化能 E_a 越大，图 2 直线斜率 $-\frac{E_a}{R}$ 越小，反应①直线斜率大于反应②直线的斜率，故反应①活化能小于反应②，A 错误；由于反应温度未知， k_1 、 k_2 大小关系未知，故不能判断 v_1 和 v_2 大小关系，则不能判断图 1 中曲线 II 和曲线 III 对应物质，B 错误；由于 v_1 和 v_2 大小关系未知，不能判断 $t_2 \text{ s}$ 时，B 与 C 的生成速率之比，C 错误； $c_0 - c_1$ 表示反应物 A 物质的量浓度减少的量，A 要么转化为 B，要么转化为 C，且化学计量数之比都是 1:1，故 $c_0 - c_1 = c_{\text{平}}(\text{B}) + c_{\text{平}}(\text{C})$ ，D 正确。

2. B 由 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系图知，随着温度升高， $\ln k$ 逐渐增大，且 $\ln k_{-1}$ 增大更多，说明升高温度，逆反应速率增加更多，平衡应逆向移动，则该反应正向应为放热反应。该反应为放热反应，所以正反应活化能更小，即 $E_1 < E_{-1}$ ，A 错误；该反应正向为放热反应，升高温度，平衡逆向移动，B 正确；达到平衡时正、逆反应速率相等，则有 $v_1 = v_{-1}$ ，所以 $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c(\text{Q})}{c(\text{N}) \cdot c(\text{P})}$ ，C 错误；加入催化剂可加快反应速率，但不影响平衡移动，不会提高 N 的平衡转化率，D 错误。

【高考真题体验】

1. C 实验①中，0~2 小时内平均反应速率 $v(\text{SeO}_4^{2-}) = \frac{(5.0 - 1.0) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ h}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，A 项错误；

实验③中水样初始 $\text{pH} = 8$ ，溶液呈弱碱性，结合氧化还原反应规律可得离子方程式为 $2\text{Fe} + \text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Se} + 2\text{OH}^-$ ，B 项错误；由实验①、②可知，其他条件相同时，适当增加纳米铁质量，反应速率加快，C 项正确；由实验②、③可知，其他条件相同时，适当减小水样初始 pH ， SeO_4^{2-} 的去除效果更好，但若水样初始 pH 太小，与 H^+ 反应的纳米铁的量增多，从而影响 SeO_4^{2-} 的去除效果，D 项错误。

2. D 平衡时 CO_2 的浓度 T_1 温度下比 T_2 温度下的大，即温度由 T_1 到 T_2 时，平衡正向移动，而结合题干方程式可知，该反应正反应是一个放热反应，即降低温度平衡才正向移动，即 $T_1 > T_2$ ，A 正确； T_1 温度下达到平衡时 CO_2 的浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即 CO_2 的浓度改变量为 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，结合变化量之比等于化学计

量数之比可知, T_1 下反应达到平衡时 $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确; 在温度均为 T_1 时, 使用催化剂 1 达到平衡所需要的时间比催化剂 2 更长, 即使用催化剂 1 时的反应速率比催化剂 2 更慢, 说明使用催化剂 1 的反应活化能比催化剂 2 的大, C 正确; 催化剂 2 和催化剂 3 分别在不同温度下达到平衡所需要的时间是相同的, 但温度不同, 反应速率也不同, 说明催化剂 2 和催化剂 3 的反应历程不相同, 才能保证在不同温度下同时达到平衡, D 错误。

3. A 提高反应温度, $\frac{c_{\text{平}}(\text{S})}{c_{\text{平}}(\text{T})}$ 增大, 说明升高温度, 总反应 $\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{T}(\text{g})$ 平衡逆向移动, 总反应为放热反应, $\frac{c_{\text{平}}(\text{S})}{c_{\text{平}}(\text{I})}$ 减小, 说明升高温度, 反应 $\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}(\text{g})$ 平衡正向移动, 该反应为吸热反应, C、D 项错误; 由题图可知, $\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}(\text{g})$ 的活化能比 $\text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{T}(\text{g})$ 的活化能大, 则 $\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}(\text{g})$ 为该过程的决速步骤, 加入催化剂降低该反应的活化能, 可使反应速率加快, A 项正确。

4. C 由能量变化图可知, $E_2 = 0.70 \text{ eV} - (-0.71 \text{ eV}) = 1.41 \text{ eV}$, A 项正确; 由 $\Delta H = \text{生成物总能量} - \text{反应物总能量}$ 知, 步骤 2 逆向反应的 $\Delta H = -0.71 \text{ eV} - (-1.00 \text{ eV}) = +0.29 \text{ eV}$, B 项正确; 由能量变化图可知, 步骤 1 的活化能 (E_1) 大于步骤 2 的活化能 (E_3), 则步骤 1 的反应比步骤 2 慢, C 项错误; 该过程中甲烷转化为甲醇, 实现了甲烷的氧化, D 项正确。

5. D 该气相反应体系中, 有三个化学反应共存, 反应②和反应③互为逆反应。X 同时参与了反应①②③, 其平均反应速率由三个反应共同决定, 根据题表中数据计算可得, $0 \sim 2 \text{ min}$ 内 $\Delta c(\text{W}) = 0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\Delta c(\text{X}) = 2\Delta c(\text{W}) = 0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但一部分 X 转化为 Z, 造成 $\Delta c(\text{X}) < 0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $v(\text{X}) < \frac{0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ min}} = 0.080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, A 错误; 该体系中 Y 只参与了反应①, 最终体系达平衡时, 反应①进行到底, W 全部转化为 X 和 Y, 因此增大容器容积不影响 Y 的产率, B 错误; X 和 Z 之间的反应为可逆反应, 达平衡时正、逆反应速率相等, $v_2 = v_3$, 若 $k_2 = k_3$, 则 $c(\text{Z}) = c^2(\text{X})$, C 错误; 反应③的活化能大于反应②, 由此可知, 反应② $4\text{X}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$ $\Delta H = \text{正反应活化能} - \text{逆反应活化能} < 0$, 该反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 则平衡时 $c(\text{Z})$ 减小, D 正确。

第 24 讲 化学平衡状态 化学平衡常数

考点一

1. (1) D (2) BD (3) ac

解析: (1) 根据热化学方程式知 $v_{\text{正}}(\text{H}_2) = 3v_{\text{正}}(\text{CH}_3\text{OH})$, 则 $3v_{\text{正}}(\text{H}_2) = v_{\text{逆}}(\text{CH}_3\text{OH})$ 时正、逆反应速率不相等, 反应未达到平衡, A 错误; $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) : n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3 : 1 : 1$, 这与初始的投料比及反应进行程度有关, 不能说明反应达到平衡, B 错误; 在恒容容器中, 气体的质量和体积始终不变, 则气体密度始终不变, 不能说明反应达到平衡, C 错误; 该反应的正反应为放热反应, 在恒容绝热容器中气体温度保持不变, 说明正、逆反应速率相同, 反应达到平衡, D 正确。(2) 各物质均为气体, 则气体质量不变, 容器容积恒定, 则气体密度恒定不变, 不能根据密度恒定判断平衡状态, A 错误; 该反应正向气体分子数增大, 随反应正向进行, 容器内压强逐渐增大, 当压强不变时, 反应达到平衡状态, B 正确; 该反应正向气体分子数增大, 气体质量不变, 则气体平均摩尔质量逐渐减小, C 错误; 随反应进行, 甲烷被消耗, 其体积分数逐渐减小, 当反应达到平衡时不再变化, D 正确。(3) 其他条件相同情况下, 随温度升高, CO_2 的转化率先增大后降低, 说明 a 点之前反应未到达平衡, 图中达到化学平衡状态的点是 ac。

2. AC

解析: 该反应为气体体积增大的反应, 气体的总质量 m 不变, n 在改变, 由 $M = \frac{m}{n}$ 可知, 当容器中平均相对分子质量保持不变时, 则 n 保持不变, 反应达到平衡状态, A 符合题意; 根据质量守恒定律, 混合气体的质量始终不变,

容器容积不变，则恒容容器中混合气体的密度始终不变，不能说明反应达到平衡状态，B 不符合题意；随着反应进行，反应的浓度商 Q 增大，当反应的浓度商 Q 不变时，说明 $Q=K$ ，反应达到平衡状态，C 符合题意；混合气体中 CO 与 H_2 的浓度之比始终等于 1:1，不能说明反应达到平衡状态，D 不符合题意。

考点二

1. C 对于吸热反应来说，升高温度，化学平衡常数增大，而对于放热反应来说，升高温度，化学平衡常数减小，A 错误；该反应的平衡常数可表示为 $K = \frac{c^2(Cl_2) \cdot c^2(H_2O)}{c^4(HCl) \cdot c(O_2)}$ ，B 错误； $K_1 = 2.57 \times 10^{33} > K_2 = 1.91 \times 10^{19}$ ，平衡常数可以表示反应进行的程度，则相同条件下， Cl_2 与 H_2 反应进行程度较 Br_2 与 H_2 的大，C 正确；根据盖斯定律可得，反应③=反应①+2×反应②，则 $K_3 = K_1 \cdot K_2^2$ ，D 错误。

2. 正

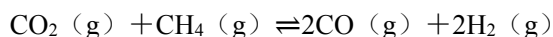
解析：由表中数据可知 530 K 时，题给反应的 $K = \frac{0.3 \times 0.3}{\frac{2}{2} \times \frac{2}{2}} = 9$ ，改变初始加入的物质的量，浓度商 $Q = \frac{0.1 \times 0.1}{\frac{2}{2} \times \frac{0.15}{2}} = \frac{2}{3} < K$ ，反应向正反应方向进行。

3. (1) $\frac{c(CS_2) \cdot c^4(H_2)}{c(CH_4) \cdot c^2(H_2S)}$ (2) -307 (3) $\left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{1}{2}}$ 或 $\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$ (3) $K \cdot K_{sp}$

解析：(2) 根据盖斯定律，反应③= $\frac{1}{2}$ ×(②-①)，则反应③的 $\Delta H_3 = \frac{1}{2} \times (\Delta H_2 - \Delta H_1) = -307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $K_3 = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$ 。(3) 已知 $Cu^+(aq) + 2L \rightleftharpoons [Cu(L)_2]^+$ $K = \frac{c([Cu(L)_2]^+)}{c(Cu^+) \cdot c^2(L)}$ ， $CuBr(s) \rightleftharpoons Cu^+(aq) + Br^-(aq)$ $K_{sp} = c(Cu^+) \cdot c(Br^-)$ ，两反应相加可得： $CuBr(s) + 2L \rightleftharpoons [Cu(L)_2]^+ + Br^-(aq)$ ，则其平衡常数为 $K \cdot K_{sp}$ 。

4. (1) BD (2) 0.04

解析：(1) 在恒温、恒容密闭容器中发生反应，参加反应的各组分都是气体，混合气体的总质量不变，则密度一直不变，密度不变不能说明反应达到平衡，A 错误；正向反应气体体积增大，恒容容器中，压强随着反应正向进行而增大，压强不变时说明反应达到平衡，B 正确； $v_{正}(CO_2)$ 、 $v_{正}(H_2)$ 均表示正反应速率，化学反应速率之比等于化学计量数之比，任意时刻都成立，不能说明反应达到平衡，C 错误；断裂 2 mol C—H 时形成 1 mol H—H，同时又断裂 1 mol H—H，正反应速率等于逆反应速率，反应达到平衡，D 正确。(2) X 点 CH_4 的平衡转化率为 50%，消耗 $n(CH_4) = 0.2 \text{ mol} \times 50\% = 0.1 \text{ mol}$ ，列三段式：



起始/mol 0.2 0.2 0 0

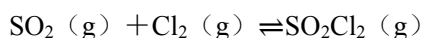
转化/mol 0.1 0.1 0.2 0.2

平衡/mol 0.1 0.1 0.2 0.2,

若容器容积为 2 L，X 点对应温度下的 $K = \frac{c^2(CO) \cdot c^2(H_2)}{c(CO_2) \cdot c(CH_4)} = \frac{(\frac{0.2}{2})^2 \times (\frac{0.2}{2})^2}{\frac{0.1}{2} \times \frac{0.1}{2}} = 0.04$ 。

5. (1) 20% (2) 0.5

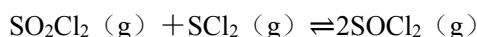
解析：设反应过程中 $SO_2(g)$ 消耗 $x \text{ mol}$ ， $SCl_2(g)$ 消耗 $y \text{ mol}$ ，根据已知条件列出三段式：



起始/mol 1 1 0

转化/mol x x x

平衡/mol $1-x$ $1-x$ x



起始/mol	x	1	0
转化/mol	y	y	$2y$
平衡/mol	$x-y$	$1-y$	$2y$

初始压强为 p_0 ，两反应达到平衡时压强为 $0.8p_0$ ，则 $\frac{p_0}{0.8p_0} = \frac{3}{3-x}$ ， SO_2Cl_2 的物质的量为 $x \text{ mol} - y \text{ mol} = 0.4 \text{ mol}$ ，解得

$x=0.6$ ， $y=0.2$ 。(1) SCl_2 的平衡转化率为 $\frac{0.2 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 20\%$ 。(2) 反应 $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{SCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SOCl}_2(\text{g})$

的压强平衡常数 $K_p = \frac{(\frac{0.4}{2.4} \times 0.8p_0)^2}{(\frac{0.8}{2.4} \times 0.8p_0) \times (\frac{0.4}{2.4} \times 0.8p_0)} = 0.5$ 。

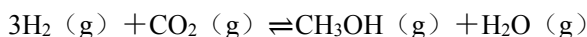
6. (1) e (2) $\frac{0.014 \times 0.1}{2.728 \times 0.9}$

解析：(1) 相同条件下，投料比为 4:1 时与投料比为 3:1 时相比较，相当于增大了 H_2 的量，平衡正向移动， CO_2 的转化率增加，投料比为 4:1 时， CO_2 的平衡转化率曲线为 e。(2) 投料比为 3:1、温度为 320°C 时，反应 II：

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，设反应前投料 $n(\text{H}_2) = 3 \text{ mol}$ ， $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$ ，根据转化图可知

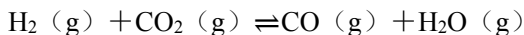
转化的 $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol} \times 10\% = 0.1 \text{ mol}$ ，由 $S(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n(\text{生成 CH}_3\text{OH 所用的 CO}_2)}{n(\text{转化的 CO}_2)} \times 100\% = 86\%$ ，可知 $n(\text{生成 CH}_3\text{OH 所用的 CO}_2) = 0.1 \text{ mol} \times 86\% = 0.086 \text{ mol}$ ，则反应 II 消耗的 $n(\text{CO}_2) = 0.1 \text{ mol} - 0.086 \text{ mol} = 0.014 \text{ mol}$ ，

列式计算：反应 I



起始量/mol	3	1	0	0
转化量/mol	0.258	0.086	0.086	0.086

反应 II



起始量/mol	3	1	0	0
转化量/mol	0.014	0.014	0.014	0.014

反应最终达到平衡时，平衡体系中各物质的物质的量分别为： $n(\text{H}_2) = 3 \text{ mol} - 0.258 \text{ mol} - 0.014 \text{ mol} = 2.728 \text{ mol}$ 、 $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol} - 0.086 \text{ mol} - 0.014 \text{ mol} = 0.9 \text{ mol}$ 、 $n(\text{CO}) = 0.014 \text{ mol}$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.086 \text{ mol} + 0.014 \text{ mol} = 0.1 \text{ mol}$ 、 $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.086 \text{ mol}$ ， $n(\text{总}) = 2.728 \text{ mol} + 0.9 \text{ mol} + 0.014 \text{ mol} + 0.1 \text{ mol} + 0.086 \text{ mol} = 3.828 \text{ mol}$ ，

则反应 II 的 $K_x = \frac{\frac{n(\text{CO})}{n(\text{总})} \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{总})}}{\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{总})} \cdot \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{总})}} = \frac{\frac{0.014}{3.828} \times \frac{0.1}{3.828}}{\frac{2.728}{3.828} \times \frac{0.9}{3.828}} = \frac{0.014 \times 0.1}{2.728 \times 0.9}$ 。

7. (1) $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ < (2) $\frac{k_{1\text{正}}}{k_{1\text{逆}}}$

解析：(1) 总反应减基元反应 i 得基元反应 ii，基元反应 ii 为 $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ ；基元反应 i 为快反应，基元反应 ii 为慢反应，慢反应的活化能较大，故 $E(\text{i}) < E(\text{ii})$ 。(2) 平衡时 $v_{1\text{正}} = v_{1\text{逆}}$ ，所以 $k_{1\text{正}} c^2$

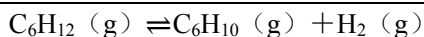
$(\text{NO}) = k_{1\text{逆}} c(\text{N}_2\text{O}_2)$ ， $K_1 = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})} = \frac{k_{1\text{正}}}{k_{1\text{逆}}}$ 。

素养提升 12 标准平衡常数

素养强化

1. $\frac{px^2}{100(1-x)}$

解析：设初始时，充入环己烷的物质的量为 $a \text{ mol}$ ，可得三段式：



起始/mol	a	0	0
转化/mol	ax	ax	ax
平衡/mol	$a-ax$	ax	ax

总物质的量为 $(a+ax)$ mol, 总压强为 $\frac{p(a+ax)}{a}$ kPa = $(1+x)p$ kPa, C_6H_{12} 、 C_6H_{10} 、 H_2 物质的量分数分别为 $\frac{a-ax}{a+ax}$

$$= \frac{1-x}{1+x}, \frac{ax}{a+ax} = \frac{x}{1+x}, \frac{ax}{a+ax} = \frac{x}{1+x}, K^\theta = \frac{\left(\frac{x}{1+x}\right)^{(1+x)} p \text{ kPa} \times \left(\frac{x}{1+x}\right)^{(1+x)} p \text{ kPa}}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)^{(1+x)} p \text{ kPa}} = \frac{p x^2}{p^\theta (1-x)} = \frac{p x^2}{100 (1-x)}.$$

2. ① $T_1 > T_2 > T_3$ 反应为吸热反应, 相同条件下, 升高温度, 平衡正向移动, 1-丁烯的平衡转化率升高 ② $\frac{9}{91}$

解析: ①该反应为吸热反应, 相同条件下, 升高温度, 平衡正向移动, 1-丁烯的平衡转化率升高, 则图中温度 T 由高到低的顺序为 $T_1 > T_2 > T_3$; ②由题图可知, T_2 温度下, 平衡时压强为 0.1 MPa , 1-丁烯的平衡转化率为 30% , 假设 1-丁烯投料为 1 mol , 则:



起始/mol	1	0	0
转化/mol	0.3	0.3	0.3
平衡/mol	0.7	0.3	0.3

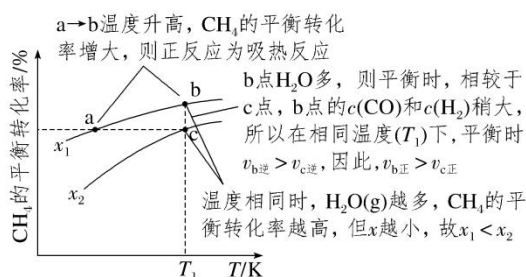
平衡时总的物质的量为 1.3 mol , 则 C_4H_8 、 C_4H_6 、 H_2 分压分别为 $0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.7}{1.3}$ 、 $0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.3}{1.3}$ 、 $0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.3}{1.3}$, 该反

$$\text{应的 } K^\theta = \frac{\frac{0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.3}{1.3} \times \frac{0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.3}{1.3}}{0.1 \text{ MPa}}}{\frac{0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.7}{1.3}}{0.1 \text{ MPa}}} = \frac{9}{91}.$$

【高考真题体验】

1. A 3 h 时异山梨醇的浓度仍在增大, 1, 4-失水山梨醇的浓度仍在减小, 说明此刻反应②未达到平衡状态, 即正、逆反应速率不相等, A 错误; 由题图可知, 3 h 时山梨醇的浓度已近似为 0, 副产物的浓度不变, 说明反应①、③均是不可逆反应, 15 h 后异山梨醇的浓度不再变化, 1, 4-失水山梨醇的浓度大于 0, 说明反应②是可逆反应, 则该温度下的平衡常数: ① $>$ ②, B 正确; $0 \sim 3 \text{ h}$ 内平均速率 v (异山梨醇) $= \frac{0.042 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{3 \text{ h}} = 0.014 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, C 正确; 反应②使用催化剂能加快反应速率, 缩短达到化学平衡状态的时间, 但是催化剂对化学平衡移动无影响, 故加入催化剂不改变其平衡转化率, D 正确。

2. B 图像分析



结合图像分析可知, A 项正确, B 项错误; 该反应为吸热反应, 温度升高, 平衡常数增大, 平衡常数: $K_a < K_b = K_c$, C 项正确; 该反应反应前后气体分子数不相等, 恒温恒容时, 容器内压强不再发生变化, 可说明反应达到平衡状态, D 项正确。

3. (1) $\text{BaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$ (2) 10^{16}

解析: (1) BaC_2 类比 CaC_2 , 其与水反应的化学方程式为 $\text{BaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow$ 。(2) 将 $\text{BaCO}_3(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaC}_2(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$ 记为反应Ⅲ, 反应Ⅲ = 反应Ⅰ + 反应Ⅱ, 根据方程式相加, K 相乘的原则, 有 $K_{\text{Ⅲ}} = K_{\text{Ⅰ}} \cdot K_{\text{Ⅱ}}$ 。由题图可知, 1585 K 时, $\lg K_{\text{Ⅰ}} = 2.5$, $\lg K_{\text{Ⅱ}} = -1.5$, 则该温度下 $K_{\text{Ⅲ}} = 10^{2.5} \times 10^{-1.5} = 10$ 。根据 $K_p = (p_{\text{CO}})^n$ 、 $K = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{10^5 \text{ Pa}}\right)^n$ 可知, $K_p = K \times (10^5 \text{ Pa})^n$, 其中 n 为化学方程式中 CO 的化学计量数。反应Ⅲ中 CO 的化学计量数为 3, 因此反应Ⅲ的 $K_p = K_{\text{Ⅲ}} \times (10^5 \text{ Pa})^3 = 10^{16} \text{ Pa}^3$ 。

第 25 讲 化学反应的方向 化学平衡的移动

考点一

1. B $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 能否自发进行, 与温度有关, A 正确; 该反应为气体体积减小的反应, $\Delta S < 0$, B 错误; 焓判据认为放热反应具有自发进行的倾向, 能否实现要看反应的条件, 即放热反应不一定是自发进行的反应, C 正确; 反应 $3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$ $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$, 该反应一定不能自发进行, D 正确。

2. CD

解析: 若反应能自发进行, 则 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, 代入数据, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 90.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 198.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} < 0$, 则 $T > 456.5 \text{ K}$, 转化为摄氏温度, 则 $T > 183.5^\circ\text{C}$, 选 C、D。

3. D 温度太低不利于催化剂活性的提高, 反应速率慢, A 错误; 选择合适的催化剂可以降低反应活化能, 但不能改变平衡状态, 不能提高 SO_2 平衡转化率, B 错误; 工业生产中, 在常压条件下 SO_2 的转化率已相当高, 不必加压, C 错误; 接触室中物料通过热交换器加热, 使原料气温度升高, 加快反应速率, 同时使反应后气体降温, 促使平衡正向移动, 以提高 SO_2 转化率, D 正确。

4. < 压强相同时, 250°C 条件下 CO 平衡转化率最高, 同时在 $1.3 \times 10^4 \text{ kPa}$ 下, CO 的转化率较高, 再增大压强 CO 转化率提高不大, 同时生产成本增加

考点二

1. D 合成氨为放热反应, 根据勒夏特列原理, 低温有利于平衡正向移动, 但考虑到化学反应速率的快慢, 合成氨工业中需采用高温条件, A 错误; 对平衡体系 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, 缩小容器的容积, NO_2 的浓度增大, 混合气体的颜色突然加深, 根据勒夏特列原理该平衡会正向移动, 颜色会逐渐变浅, B 错误; 向 H_2O_2 溶液中加入 MnO_2 , 单位时间内产生 O_2 的量增多的原因是 MnO_2 作催化剂加快了反应速率, C 错误; $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$, 饱和食盐水中存在 Cl^- , 会使得氯气与水反应的平衡逆向移动, 减少氯气的溶解损耗, 故实验室中常用排饱和食盐水的方法收集氯气, D 正确。

2. ①③④

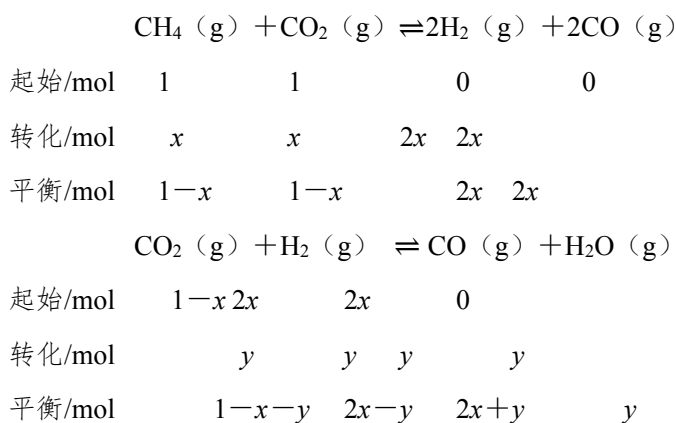
3. B 容器内发生反应: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, 改变压强, 平衡不移动, A 错误; 增大浓度或增大压强均能提高化学反应速率, 增大氧气的浓度或增大压强均能使该反应的平衡正向移动, 从而提高 SO_2 的转化率, B 正确; 温度不变, 化学平衡常数 K 不变, 化学反应限度不变, C 错误; 通入稀有气体 Ar, 由于容器容积不变, 故反应体系中气体浓度不发生改变, 平衡不移动, D 错误。

4. D 反应前后气体的体积不变, 改变 HI 的初始投入量, 即体系压强, 压强对平衡移动无影响, 平衡时 HI 的物质的量分数 $x(\text{HI})$ 仍为 78%, A 正确; 反应前后气体的体积不变, 故增大体系压强, 平衡不发生移动, 由于温度不变, 平衡常数 K_p 不变, B 正确; 正反应是吸热反应, 故温度降低, $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 均减小, 平衡向逆反应方向移动, C 正确; 该反应是吸热反应, 升高到某一温度时, 反应速率加快, 平衡正向移动, $x(\text{HI})$ 减小, $x(\text{H}_2)$ 增大, 当升高到某一温度时, 反应重新达到平衡, $v_{\text{正}} \sim x(\text{HI})$ 和 $v_{\text{逆}} \sim x(\text{H}_2)$ 相对应的点可能分别为 A、E, D 错误。

5. (1) CH_4 反应①中 CH_4 和 CO_2 的转化量相等, 而反应②也消耗 CO_2 , CO_2 的转化率大于 CH_4 (2) $\frac{1}{6a}p$ (3)

AD (4) < 反应①是气体体积增大的反应, 反应②是气体体积不变的反应, 乙在 500°C 、恒压条件下达到平衡, 容器的容积增大, 相当于甲容器减小压强, 反应①平衡正向移动, CO_2 平衡转化率增大

解析: (1) CH_4 和 CO_2 制备合成气的原理为① $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$ 、② $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 反应①中 CH_4 和 CO_2 的转化量相等, 而反应②也消耗 CO_2 , CO_2 的转化率大于 CH_4 , 曲线乙代表 CH_4 的平衡转化率与温度的关系。(2) 曲线乙代表 CH_4 的平衡转化率与温度的关系, 曲线甲代表 CO_2 的平衡转化率与温度的关系。800 K 时, 反应经过 $a \text{ min}$ 达到平衡状态, 设起始时 $n(\text{CH}_4) = n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$, 根据已知条件列出三段式:



CH_4 的平衡转化率为 $\frac{x}{1} = 0.2$, $x = 0.2$, CO_2 的平衡转化率为 $\frac{y+x}{1} = 0.4$, $y = 0.2$, 在恒压为 $p \text{ kPa}$, $0 \sim a \text{ min}$ 内用 CH_4

分压表示的反应速率为 $\frac{\frac{1}{2} \times p \text{ kPa} - \frac{0.8}{2.4} p \text{ kPa}}{a \text{ min}} = \frac{1}{6a} p \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。(3) 由题图可知, 升高温度, CH_4 和 CO_2 的平衡转化率增大,

合成气平衡产率增大; 催化剂不改变平衡状态, 不能提高合成气平衡产率; 反应①是气体体积增大的反应, 反应②是气体体积不变的反应, 增大压强, 反应①平衡逆向移动, 反应②平衡不移动, 不能提高合成气平衡产率; 液化分离出水, 反应②平衡正向移动, $\text{H}_2(\text{g})$ 的浓度减小, 反应①平衡正向移动, 合成气平衡产率增大, A、D 符合题意。

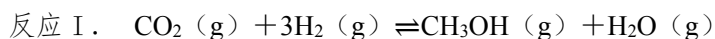
(4) 反应①是气体体积增大的反应, 反应②是气体体积不变的反应, 甲在 500°C 、恒容条件下达到平衡, 容器的容积不变, 乙在 500°C 、恒压条件下达到平衡, 容器的容积增大, 相当于甲容器减小压强, 反应①平衡正向移动, CO_2 平衡转化率增大, 则 CO_2 平衡转化率: 甲 < 乙。

考点三

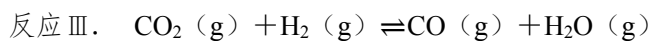
关键能力培养

1. $\frac{a+b}{V} \cdot \frac{b(a+b)}{(1-a-b)(3-3a-b)}$

解析: 方法一(变化量法) 反应 II 是反应 I 和反应 III 的合并反应, 所以可以简化为只讨论反应 I 和反应 III。假设 $\text{CO}_2(\text{g})$ 在反应 I 和反应 III 中物质的量的变化量分别为 x 和 y , 则



变化量: $x \sim 3x \sim x \sim x$



变化量: $y \sim y \sim y \sim y$

由题意知: 平衡时 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的物质的量为 $x = a \text{ mol}$, CO 为 $y = b \text{ mol}$, 则各组分的平衡量分别为

$n(\text{H}_2\text{O}) = x + y = (a + b) \text{ mol}$,

$n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol} - x - y = (1 - a - b) \text{ mol}$,

$$n(\text{H}_2) = 3 \text{ mol} - 3x - y = (3 - 3a - b) \text{ mol}.$$

方法二（守恒法） 设平衡时 $\text{CO}_2(\text{g})$ 为 x , $\text{H}_2(\text{g})$ 为 y , $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为 z , 则

$$\text{C 元素守恒: } x + a \text{ mol} + b \text{ mol} = 1 \text{ mol};$$

$$\text{H 元素守恒: } 2y + 4a \text{ mol} + 2z = 6 \text{ mol};$$

$$\text{O 元素守恒: } 2x + a \text{ mol} + b \text{ mol} + z = 2 \text{ mol}.$$

$$\text{解得 } x = (1 - a - b) \text{ mol}, y = (3 - 3a - b) \text{ mol}, z = (a + b) \text{ mol}.$$

$$2. (1) \text{ 反应 i 的活化能大 } (2) 70\% \quad 0.7 \quad \frac{14}{39}$$

解析: (1) 经理论计算表明反应 i 能够自发进行的温度为 T_0 , 而实际生产温度远高于 T_0 , 可能的原因是该反应的活化能大, 断裂化学键需吸收很高能量。(2) 在 $t^\circ\text{C}$ 、100 kPa 条件下, 将 1 mol CO_2 和 3 mol H_2 投入含 6 mol Ar 的恒容密闭容器中发生反应, 反应 10 min 达到平衡, 测得容器中 CO、 CH_3OH 分别为 0.2 mol、0.5 mol, 根据碳元素守恒, 反应消耗 CO_2 的物质的量为 0.2 mol + 0.5 mol = 0.7 mol, 根据氧元素守恒, 反应生成 0.7 mol H_2O , 根据氢元素守恒, 反应消耗 H_2 的物质的量为 0.7 mol + 0.5 mol $\times$ 2 = 1.7 mol; 平衡时, 容器中有 0.3 mol CO_2 、0.7 mol H_2O 、0.2 mol CO、0.5 mol CH_3OH 、1.3 mol H_2 、6 mol Ar; 反应消耗 CO_2 的物质的量为 0.7 mol, 则 CO_2 的平衡转化率为 $\frac{0.7 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 70\%$; 平衡时总压强为 $p_{\text{总}} = 100 \text{ kPa} \times \frac{9}{10} = 90 \text{ kPa}$, H_2O 的分压为 $p(\text{H}_2\text{O}) = 90 \text{ kPa} \times \frac{0.7}{9} = 7 \text{ kPa}$, 0~10 min 内 H_2O 分压的平均变化速率 $v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{7 \text{ kPa}}{10 \text{ min}} = 0.7 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$; 反应 i 的平衡常数 $K_x = \frac{\frac{0.2}{9} \times \frac{0.7}{9}}{\frac{0.3}{9} \times \frac{1.3}{9}} = \frac{14}{39}$ 。

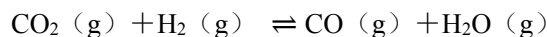
3. (1) BD (2) 温度升高, 反应速率加快, 相同时间内消耗 CO_2 量增多, 故 CO_2 转化率增大; 以反应 II 为主, 甲醇的选择性降低, 故甲醇的产率降低 (3) $0.0125k p_0^4$ 33.3%

解析: (1) 甲醇的选择性越好、温度越低、甲醇的产率越高越好, 根据题图知, 温度为 230°C 、催化剂为 CZ (Zr-1) T 时甲醇的产率最高, 所以在上述条件下合成甲醇的工业条件是 230°C 、催化剂为 CZ (Zr-1) T。(2) 升高温度反应速率加快, 相同时间内消耗的 CO_2 量增多, 所以 CO_2 的转化率增大; 此时以反应 II 为主, 甲醇的选择性降低, 所以甲醇的产率降低。(3) 将 CO_2 和 H_2 按物质的量之比 1:3 混合通入刚性密闭容器中, 设开始加入的 CO_2 、 H_2 的压强分别是 $a \text{ MPa}$ 、 $3a \text{ MPa}$, 设 CO_2 转化为 CH_3OH 的压强为 $x \text{ MPa}$ 、转化为 CO 的压强为 $y \text{ MPa}$, 可逆反应 I:



开始/MPa	a	$3a$	0	0
转化/MPa	x	$3x$	x	x
平衡/MPa	$a-x$	$3(a-x)$	x	x

可逆反应 II:



开始/MPa	$a-x$	$3(a-x)$	0	x
转化/MPa	y	y	y	y
平衡/MPa	$a-x-y$	$3(a-x)-y$	$x+y$	

开始时 $a+3a=p_0$, 则 $a=0.25p_0$; 平衡时 $p(\text{H}_2\text{O})=0.15p_0$, 则 $x+y=0.15p_0$, 平衡时总压强为 $0.90p_0$, 则 $a-(x+y)+3(a-x)-y+y+x+y+x=0.90p_0$, $x=0.05p_0$, $y=0.10p_0$, $p(\text{CO}_2)=0.10p_0$, $p(\text{H}_2)=0.50p_0$, $v=k \cdot p(\text{CO}_2) \cdot p^3(\text{H}_2) = k \times 0.1p_0 \times (0.50p_0)^3 = 0.0125k p_0^4$; 达平衡时 CH_3OH 的选择性 $= \frac{0.05p_0}{0.15p_0} \times 100\% \approx 33.3\%$ 。

素养提升 13 化学平衡中的选择性问题

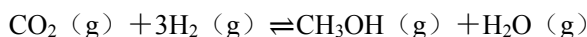
素养必备

D 根据已知反应① $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H = +173.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应② $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = +41.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且反应①的热效应更大, 故温度升高对反应①影响更大一些, 即 CO_2 选择性增大, 同时 CO 的选择性减小, 根据 CO 的选择性的定义可知, 曲线③代表 CO_2 的选择性, 曲线①代表 CO 的选择性, 曲线②代表 H_2 的产率, A 错误; 升高温度, 平衡时 CO 的选择性减小, B 错误; 两种物质参加反应, 增大其中一种物质的浓度, 会降低该物质的平衡转化率, C 错误; 加入 $\text{CaO}(\text{s})$ 与水反应放热, 对反应①影响较大, 可以增大 H_2 产率, 或者选用对反应①影响较大的高效催化剂, 也可以增大某时间段内 H_2 产率, D 正确。

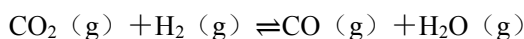
素养强化

1. D 由盖斯定律可知反应 $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$ 的焓变 $\Delta H = -2 \times 41.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 164.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -247.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, A 错误; $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为放热反应, 升高温度平衡逆向移动, CH_4 的含量降低, 故 CH_4 的平衡选择性随着温度的升高而降低, B 错误; 由题图可知温度范围约为 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 时二氧化碳实际转化率最高, 此时为最适温度, C 错误; 450°C 时, 提高 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}$ 的值可提高二氧化碳的平衡转化率, 增大压强反应 I 平衡正向移动, 可提高二氧化碳的平衡转化率, 均能使 CO_2 平衡转化率达到 X 点的值, D 正确。

2. D p_2 到 p_1 , CH_3OH 的选择性增大, 反应①为气体分子数减小的反应, 因此 $p_1 > p_2$, A 错误; 温度高于 300°C 时, 二氧化碳的转化率随温度升高而增大, 而甲醇的选择性降低, 说明升高温度反应①逆向进行, 反应②正向进行, 则 $\Delta H_1 < 0$, $\Delta H_2 > 0$, 而反应①的正向气体体积减小, $\Delta S_1 < 0$, 低温时才有 $\Delta G = \Delta H_1 - T\Delta S_1 < 0$, 因此反应①理论上低温下可自发进行, B 错误; $\Delta H_2 > 0$, 升高温度, 反应②平衡正向移动, 平衡常数增大, C 错误; 设反应①二氧化碳的变化量为 $x \text{ mol}$, 反应②二氧化碳的变化量为 $y \text{ mol}$:



起始/mol	1	3	0	0
变化/mol	x	$3x$	x	x
平衡/mol	$1-x$	$3-3x$	x	x



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

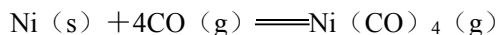
则根据平衡后 $X\text{-CO}_2 = 30\%$ 、 $S\text{-CH}_3\text{OH} = 90\%$ 有 $\frac{x+y}{1} = 30\%$ 、 $\frac{x}{x+y} = 90\%$, 故 $x = 0.27$ 、 $y = 0.03$, 氢气的平衡转化率为 $\frac{3x+y}{3} \times 100\% = \frac{3 \times 0.27 + 0.03}{3} \times 100\% = 28\%$, D 正确。

【高考真题体验】

1. 小于 提高 CO 分压和降低温度 $\frac{36}{37} \quad 9 \times 10^3$

解析: 由题图可知, 其他条件相同时, 随着温度升高, 平衡时 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的体积分数减小, 说明升高温度, 平衡逆向移动, 则该反应的 $\Delta H < 0$; 该反应为气体分子数减小的放热反应, 降低温度、提高 CO 分压, 平衡均正向移动, 均有利于 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的生成; 增大压强, 平衡正向移动, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的体积分数增大, 则 p_3 对应压强为 1.0 MPa ,

由题图可知, p_3 、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的体积分数为 0.9, 设起始时 CO 的物质的量为 4 mol, 达到平衡时转化的 CO 为 $4x$ mol, 列三段式:



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

则 $\frac{x}{4-3x} = 0.9$, 解得 $x = \frac{36}{37}$, 所以 CO 的平衡转化率为 $\frac{4 \times \frac{36}{37}}{4} = \frac{36}{37}$; 达到平衡时 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的体积分数为 0.9, 分压为 0.9 MPa, CO 的体积分数为 0.1, 分压为 0.1 MPa, 则平衡常数 $K_p = \frac{0.9 \text{ MPa}}{(0.1 \text{ MPa})^4} = 9 \times 10^3 (\text{MPa})^{-3}$ 。

2. (1) -80 (2) ①bc ②因 $\Delta H_4 < 0$, 升温反应 IV 向逆反应方向进行, SiHCl_3 的产量减小

(3) ①HCl ② $\frac{z^2}{w^2 x p_0}$ ③ $\frac{(1-f)(x+y+z)}{x} - 1$ 或 $\frac{(1-f)(y+z)}{x} - f$ (4) ① = >

② $\frac{3\beta}{4 \times 0.223\alpha}$

解析: (1) 根据盖斯定律可知, $\Delta H_4 = \Delta H_2 + 3\Delta H_1 = -236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \times (+52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2)

①压缩平衡体系体积, 相当于增大压强, 重新达到平衡后, 对于反应 I $\rightarrow$ IV, 除压强对反应 I 无影响, 对反应 II $\rightarrow$ IV 的影响都是平衡向正反应方向移动, 因此 SiH_2Cl_2 和 SiHCl_3 的量增大, 其物质的量分数增大; ②因 $\Delta H_4 < 0$ 、 $\Delta H_3 > 0$, 升温反应 IV 向逆反应方向进行, 反应 III 向正反应方向进行, SiHCl_3 的产量减小。(3) ①在压强为 p_0 的恒压体系中通入 2 mol H_2 和 1 mol SiCl_4 , 根据反应 I $\rightarrow$ IV 可知, 温度升高反应 I 和 III 平衡向正反应方向移动, 产物含量增加, 结合题图可知 n 为 HCl, m 为 SiHCl_3 ; ②750 K 时按照反应 III 进行: $\text{Si}(\text{s}) + \text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$

(g), 由题图可知道平衡时 SiCl_4 的物质的量分数为 x , SiH_2Cl_2 的物质的量分数为 z , H_2 的物质的量分数为 w , 则 $K_p = \frac{(z p_0)^2}{x p_0 (w p_0)^2} = \frac{z^2}{w^2 x p_0}$; ③750 K, 1 mol SiCl_4 的平衡转化率为 f , 则转化的 SiCl_4 为 f mol, 剩余的 SiCl_4 为 $(1-f)$ mol, 平衡时的物质与物质的量分数分别为 $\text{SiCl}_4 \rightarrow x$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow z$ 和 $\text{SiHCl}_3 \rightarrow y$, 设平衡时混合物的总物质的量为 M mol, 则可以根据剩余的 SiCl_4 计算出 M , $\frac{1-f}{M} = x \Rightarrow M = \frac{1-f}{x}$ mol, 再计算出 $\frac{n(\text{SiHCl}_3)}{\frac{1-f}{x}} = y \Rightarrow n(\text{SiHCl}_3) = \frac{(1-f)y}{x}$ mol、

$\frac{n(\text{SiH}_2\text{Cl}_2)}{\frac{1-f}{x}} = z \Rightarrow n(\text{SiH}_2\text{Cl}_2) = \frac{(1-f)z}{x}$ mol, 根据硅原子守恒, 消耗硅的物质的量 = 平衡物质中硅的总物质的量 - 起始时的 1 mol SiCl_4 , $n(\text{Si}) = \left[(1-f) + \frac{(1-f)y}{x} + \frac{(1-f)z}{x} \right] \text{mol} - 1 \text{ mol} = \left[\frac{(1-f)(x+y+z)}{x} - 1 \right] \text{mol}$ 或者消耗硅的物质的量 = 平衡物质中 SiH_2Cl_2 和 SiHCl_3 物质的量之和 - 消耗的 f mol SiCl_4 , $n(\text{Si}) = \left[\frac{(1-f)y}{x} + \frac{(1-f)z}{x} \right] \text{mol} - f \text{ mol} = \left[\frac{(1-f)(y+z)}{x} - f \right] \text{mol}$ 。(4) ①由于反应热只和反应物的始态与生成物的终态有关, 与催化剂无关, 所以 ΔH : CuO 催化剂 = CuCl 催化剂; 根据表中数据, 在相同单位时间内, Cu 作催化剂时 SiCl_4 的转化率为 7.3%、CuCl 作催化剂时 SiCl_4 的转化率为 22.3%, 由此可以得出 CuCl 作催化剂时活化能更低, 效率更高, 则反应 IV 的活化能: Cu 催化剂 > CuCl 催化剂; ②根据反应 IV: $\text{Si}(\text{s}) + 3\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{SiHCl}_3(\text{g})$, 初始投料 α mol SiCl_4 时, 该段时间内得到 β mol SiHCl_3 , 列式

$\text{Si}(\text{s}) + 3\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{SiHCl}_3(\text{g})$

3 mol

4 mol

n

β mol

得出生成 SiHCl_3 所消耗的 SiCl_4 的物质的量 $n = \frac{3\beta}{4} \text{ mol}$, 根据题表中的转化率可知所消耗的 SiCl_4 的总物质的量为 α

$\text{mol} \times 22.3\% = 0.223\alpha \text{ mol}$, 最后根据公式 SiHCl_3 的选择性 $= \frac{\text{生成 SiHCl}_3 \text{ 所消耗的 SiCl}_4 \text{ 的物质的量}}{\text{所消耗的 SiCl}_4 \text{ 的总物质的量}} \times 100\% = \frac{\frac{3\beta}{4}}{0.223\alpha} \times 100\% = \frac{3\beta}{4 \times 0.223\alpha} \times 100\%$ 。

第 26 讲 化学反应速率与化学平衡图像

类型一

关键能力培养

1. D 开始到达到平衡时, A、B 的浓度减少的量相同, 由此可知 $x=1$, 40 min 时, 正、逆反应速率都增大, 且逆反应速率大于正反应速率, 化学平衡逆向移动, 改变条件应是升高温度, 因此正反应为放热反应, A 正确; 由题图知, 30 min 时各物质浓度同倍数下降, 反应速率降低但平衡不移动, 故改变的条件是增大容器容积减小压强, B 正确; 前 8 min, 物质 A 的浓度变化量为 $0.64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故反应的平均速率 $v = \frac{0.64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{8 \text{ min}} = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, C 正确; 由题图知, 在反应开始时加入 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 A、B, 达到平衡时 A、B 浓度都是 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 的浓度是 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 的含量是 $\frac{2}{1+1+2} \times 100\% = 50\%$, 保持容器容积不变, 向容器里充入 2 mol C, 等效于对原平衡加压, 新平衡与原平衡等效, 故 C 的体积分数仍然等于 50%, D 错误。

2. C 由题图知, 反应从正反应方向开始, 至 t_1 时刻反应达到平衡状态, 在 t_2 时刻正反应速率瞬间不变, 然后逐渐增大, 说明改变的外界条件应该是向容器中加入生成物 C, A 正确; 该反应是反应前后气体体积不变的反应, 加入生成物 C, 体系压强增大, 化学平衡不移动, 最终平衡与原平衡等效, 则平衡时 B 的体积分数 $\varphi(\text{II}) = \varphi(\text{I})$, B 正确; 在 t_2 时刻改变的外界条件是加入生成物 C, 生成物浓度突然增大, $v'_{\text{逆}}$ 突然增大, $v'_{\text{逆}} > v'_{\text{正}}$, 则 $t_2 \sim t_3$ 时反应向逆反应方向进行, 直至建立新的化学平衡状态, C 错误; 该反应在恒温恒容的密闭容器中进行, 由于 t_2 时刻改变的外界条件是向容器中加入生成物 C, 反应逆向进行, 故重新达到平衡时 A(g)、B(g) 的浓度比原平衡时要大, 故平衡时 A(g) 的物质的量浓度: $c(\text{II}) > c(\text{I})$, D 正确。

类型二

关键能力培养

1. D 由题图可知, 压强一定时, 温度 T_1 先达到平衡, 故温度: $T_1 > T_2$, 升高温度, B 在混合气体中的体积分数减小, 说明平衡正向移动, 正反应为吸热反应; 温度一定时, 压强 p_2 先达到平衡, 故压强: $p_1 < p_2$, 增大压强, B 在混合气体中的体积分数增大, 说明平衡逆向移动, 正反应为气体体积增大的反应, 则 $m+n < p$ 。

2. D A 项, 图像反应 I 中任取一曲线, 随着温度的升高反应物的平衡转化率减小, 升高温度, 平衡向逆反应方向移动, 则正反应为放热反应, 错误; B 项, 在图像反应 I 的横坐标上任取一点, 作横坐标的垂直线与两曲线相交, 若 $p_1 > p_2$, 增大压强, 反应物的平衡转化率增大, 反应 I 为气体体积减小的反应, 则 $a+1 > c$, $\Delta S < 0$, 错误; C 项, 图像反应 II 中 T_1 先出现拐点, T_1 反应速率快, $T_1 > T_2$, T_1 平衡时 $n(\text{C})$ 小于 T_2 平衡时 $n(\text{C})$, 升高温度平衡向逆反应方向移动, 正反应为放热反应, 错误; D 项, 图像反应 III 增大压强平衡不移动, 则 $a+1=c$, 若 $T_1 > T_2$, 升高温度 A 的转化率减小, 升高温度平衡向逆反应方向移动, 则 $\Delta H < 0$, 该反应能自发进行, 正确。

类型三

关键能力培养

1. C 由题图知, 随温度升高 Z 的体积分数增大, 正反应为吸热反应, 逆反应为放热反应, A、D 错误; 相同温度下, 压强越大, Z 的体积分数越小, 说明增大压强平衡逆向移动, 则 Z 为气态, X、Y 中最多只有一种气态物质, B 错误, C 正确。

2. D 改变条件后, 正、逆反应速率均增大且相等, 可能是使用了催化剂, 若反应为反应前后气体分子数相等的化学反应, 可能是加压, A 正确; 生成物的百分含量随温度的升高而增大, m 点为曲线的最高点, 生成物百分含量达到最大值, 达到相应温度下的限度, 即建立了相应温度下的平衡状态, 继续升温生成物百分含量减小, 说明升温反应的平衡向逆反应方向移动, B 正确; C 点位于曲线以下, 表示未达到该温度下的最大转化率, 此时反应会向正反应方向进行, $v_{正} > v_{逆}$, C 正确; A 点时 $c(\text{反应物}) = c(\text{生成物})$, 不一定达到平衡状态, D 错误。

类型四

关键能力培养



(2) ① $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 6\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -1870 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ② 温度约为 350°C 、负载率为 3.0% ③ 410°C 后升温, 化学平衡逆向移动 (3) ① $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ② 大于 小于

解析: (1) ① $K = \frac{c^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot c^2(\text{N}_2)}{c^2(\text{NH}_3) \cdot c(\text{NO}) \cdot c(\text{NO}_2)}$, 升高温度 K 减小, 平衡逆向移动, $\Delta H < 0$ 。② NO 转化率下降而 NO_2

产率升高, 说明 NH_3 与 O_2 在该温度下发生反应: $4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{500 \sim 700^\circ\text{C}} 4\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。(2) ① 将题给已知信息中两个反应依次编号为 I、II, 由 I - 3II 可得: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 6\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 由盖斯定律可知 $\Delta H = -1330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 3 \times 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1870 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。② 由题图知, 在温度约为 350°C 、负载率为 3.0% 时脱硝效果好。③ 由题图可知, 410°C 后升温化学平衡逆向移动, 脱硝率下降。(3) ① 由 $\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2}$, $n_{\text{平}} = 0.7 \times 14 \text{ mol} = 9.8 \text{ mol}$, 结合反应的化学方程式可得关系式:

$$\begin{array}{ccc} 6\text{NO}_2 & \sim & \Delta n \\ 6 & & 7 \\ n(\text{NO}_2) & & (14 - 9.8) \text{ mol} \end{array}$$

NO_2 反应的物质的量为 $\frac{6}{7} \times (14 - 9.8) \text{ mol} = 3.6 \text{ mol}$, NO_2 的转化率为 $\frac{3.6 \text{ mol}}{6 \text{ mol}} \times 100\% = 60\%$, $v(\text{NO}_2) = \frac{\frac{3.6 \text{ mol}}{1 \text{ L}}}{4 \text{ min}} = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。② 若在 2 L 容器中进行, 扩大容积相当于减小压强, 平衡逆向移动, 平衡时容器内压强应大于 $0.35p_0$; NO_2 转化率小于 60%。

素养提升 14 化学反应速率与化学平衡中的简答题答题模板

素养强化

1. b 总反应 $\Delta H < 0$, 升高温度时平衡向逆反应方向移动, 甲醇的物质的量分数变小

2. 放热 $p_1 < p_2 < p_3 < p_4$ 该反应为反应后气体体积减小的反应, 温度不变时, 增大压强, 乙烯的转化率增大

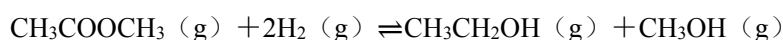
3. b 开始容器容积减半, N_2 分压变为原来的 2 倍, 随后由于加压平衡逆向移动, N_2 分压逐渐减小, 但仍比原来的分压要大

【高考真题体验】

1. D 依题意, 图中曲线表示的是测得两种含碳产物的分布分数即分别为 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, 若投料比 x 代表 $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO})}$, x 越大, 可看作是 CH_3OH 的量增多, 则对于主、副反应可知生成的 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 越多, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 分布分数越高, 则曲线 a 或曲线 b 表示 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 分布分数, 曲线 c 或曲线 d 表示 CH_3COOH 分布分数, 据此分

析可知 A、B 均正确，可知如此假设错误，则可知投料比 x 代表 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$ ，曲线 a 或曲线 b 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$ ，曲线 c 或曲线 d 表示 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 。投料比 x 代表 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$ ，A 错误；曲线 c 表示 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 分布分数，B 错误； CH_3OH 与 CO 的反应为熵减反应，若反应为吸热，则任何条件下都不能自发，所以 CH_3OH 和 CO 的反应为放热反应，则 $\Delta H_1 < 0$ ，当同一投料比时，观察可知 T_1 时 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 大于 T_2 时 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ ，由 $T_2 > T_1$ 可知，温度越高 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 越小，说明温度升高副反应的平衡逆向移动， $\Delta H_2 < 0$ ，C 错误；L、M、N 三点对应副反应 $\Delta H_2 < 0$ ，且 $T_N > T_M = T_L$ ，升高温度平衡逆向移动， $K(\text{L}) = K(\text{M}) > K(\text{N})$ ，D 正确。

2. D 温度越高反应速率越快，比较容器乙、丙可知，丙反应升高温度，醋酸甲酯物质的量增大，则反应逆向进行，正反应为放热反应，该反应的 $\Delta H < 0$ ，A 错误；容器甲中平均反应速率 $v(\text{H}_2) = 2v(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) = 2 \times \frac{1-0.6}{10t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{2}{25t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ，B 错误；温度越高反应速率越快，比较容器乙、丙可知，容器丙达到平衡状态，但不能确定容器乙是否达到平衡，不能确定容器乙中正、逆反应速率的相对大小，C 错误；对容器丙而言：



起始/

($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 0.1 0.98 0 0

转化/

($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 0.08 0.16 0.08 0.08

平衡/

($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 0.02 0.82 0.08 0.08

容器丙中乙醇的体积分数为 $\frac{0.08}{0.08+0.08+0.82+0.02} \times 100\% = 8\%$ ，D 正确。

3. (1) $\text{BaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow$ (2) ① 10^{16} ② 10^5 10^5 (3) ① BaO ② $t_1 \sim t_2$ 阶段净反应速率为正值且恒定不变， t_2 后反应达到平衡，净反应速率恒为 0 反应物均为固体，固体的浓度为定值，不会随着消耗而发生改变

解析：(1) 类比 CaC_2 ， BaC_2 与水反应的化学方程式为 $\text{BaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow$ 。(2) ① 将 $\text{BaCO}_3(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaC}_2(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$ 记为反应 III，反应 III = 反应 I + 反应 II，根据方程式相加， K 相乘的原则，有 $K_{\text{III}} = K_{\text{I}} \cdot K_{\text{II}}$ 。由图 1 可知，1 585 K 时， $\lg K_{\text{I}} = 2.5$ ， $\lg K_{\text{II}} = -1.5$ ，则该温度下 $K_{\text{III}} = 10^{2.5} \times 10^{-1.5} = 10$ 。根据 $K_p = (p_{\text{CO}})^n$ 、 $K = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{10^5 \text{ Pa}}\right)^n$ 可知， $K_p = K \times (10^5 \text{ Pa})^n$ ，其中 n 为方程式中 CO 的化学计量数。反应 III 中 CO 的化学计量数为 3，因此反应 III 的 $K_p = K_{\text{III}} \times (10^5 \text{ Pa})^3 = 10^{16} \text{ Pa}^3$ 。② 由图 1 可知，1 320 K 时， $\lg K_{\text{I}} = 0$ ，即 $K_{\text{I}} = 1$ 。反应 I 中 CO 的化学计量数为 2，则该温度下， $K_{p(\text{I})} = K_{\text{I}} \times (10^5 \text{ Pa})^2 = 10^{10} \text{ Pa}^2$ 。根据反应 I 可知，其分压平衡常数表达式为 $K_{p(\text{I})} = p_{\text{CO}}^2$ ，因此平衡时 $p_{\text{CO}} = \sqrt{K_{p(\text{I})}} = \sqrt{10^{10} \text{ Pa}^2} = 10^5 \text{ Pa}$ 。平衡常数只与温度有关，将容器体积压缩到原来的 $\frac{1}{2}$ ， $K_{p(\text{I})}$ 不变，则 p_{CO} 不变，仍为 10^5 Pa 。(3) ① 由图 2 可知，1 823 K 下， BaC_2 产率随着时间的延长不断增加至接近 100%，而 1 400 K 下， BaC_2 产率始终为 0，说明反应 II 在 1 400 K 以下没有发生，而 BaCO_3 已全部消耗，说明反应 I 已完全进行，生成 BaO，故此时体系中含 Ba 物种为 BaO。② 图 2 的横坐标为时间，纵坐标为 BaC_2 的产率，则图像的斜率代表反应速率，由图 2 可知，1 823 K 下， $t_1 \sim t_2$ 阶段净反应速率不变， t_2 后反应达到平衡，净反应速率恒为 0。该体系中的反应物均为固体，固体的浓度为定值，不会随着反应消耗而发生改变，因此出现上述特点。

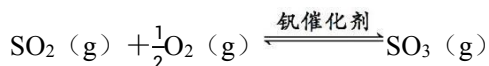
分点突破

【典例 1】 (1) +11 (2) M 恒温恒压下充入稀有气体, 平衡向气体分子数增大的方向移动

解析: (1) 根据盖斯定律, 由反应 II + 反应 III - 反应 I 可得 $\text{CS}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$ $\Delta H_4 = +90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 260 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 恒温恒压下充入稀有气体, 相当于减压, 平衡向气体分子数增大的方向移动, 即向正反应方向移动, CH_4 的平衡转化率增大, 故含有 He 的曲线为 M。

【典例 2】 $\frac{2m\alpha p}{100-m\alpha} \cdot \frac{\alpha}{(1-\alpha)^{1.5} \left(\frac{mp}{100-m\alpha}\right)^{0.5}}$

解析: 设原气体的物质的量为 100 mol, SO_2 、 O_2 和 N_2 的物质的量分别为 $2m \text{ mol}$ 、 $m \text{ mol}$ 和 $q \text{ mol}$, 则 $2m+m+q=3m+q=100$, SO_2 的平衡转化率为 α , 则有下列关系:



起始/mol $2m$ m 0

转化/mol $12m\alpha$ $m\alpha$ $2m\alpha$

平衡/mol $2m(1-\alpha)$ $m(1-\alpha)$ $2m\alpha$

平衡时气体 $n(\text{总}) = [2m(1-\alpha) + m(1-\alpha) + 2m\alpha + q] \text{ mol} = [3m - m\alpha + q] \text{ mol} = [100 - m\alpha] \text{ mol}$, 则 SO_3 的物

质的量分数为 $\frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{总})} = \frac{2m\alpha}{100-m\alpha}$, 该反应在恒压容器中进行, SO_3 的分压 $p(\text{SO}_3) = \frac{2m\alpha p}{100-m\alpha}$, 同理可得 $p(\text{SO}_2) =$

$$\frac{2m(1-\alpha)p}{100-m\alpha} \text{ 和 } p(\text{O}_2) = \frac{m(1-\alpha)p}{100-m\alpha}, \text{ 故 } \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) \text{ 的 } K_p = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2) \cdot p^{0.5}(\text{O}_2)} = \frac{\frac{2m\alpha p}{100-m\alpha}}{\frac{2m(1-\alpha)p}{100-m\alpha} \times \left(\frac{m(1-\alpha)p}{100-m\alpha}\right)^{0.5}}$$

$$= \frac{\alpha}{(1-\alpha)^{1.5} \left(\frac{mp}{100-m\alpha}\right)^{0.5}}$$

【典例 3】 ①放热 ②32.4 移走 SOCl_2 或加入 SO_2Cl_2

解析: ①由图可知, 反应 II 的 $\lg K$ 与 $\frac{1}{T}$ 成正比, 则温度升高即 $\frac{1}{T}$ 减小随之 $\lg K$ 减小, K 值也减小, 平衡逆向移动,

反应 II 为放热反应; ②由图可知, $\frac{n(\text{SOCl}_2)}{n(\text{O}_2)} = 2.0$ 时, 平衡体系物质的量分数 $x(\text{SOCl}_2) = x(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 0.13$, 由于

$\text{SOCl}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 不是可逆反应, 故 O_2 应完全转化, 即平衡体系中不存在 O_2 , 则 $x(\text{SOCl}_2) =$

$1 - x(\text{SOCl}_2) - x(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 0.74$, 反应 II $\text{SOCl}_2(\text{g}) + \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SOCl}_2(\text{g})$ 是气体体积不变的反应, 则平

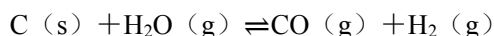
衡常数可用物质的量分数代替计算, 反应 II 的平衡常数 $K_1 = \frac{0.74^2}{0.13 \times 0.13} \approx 32.4$; 保持 T 和 $\frac{n(\text{SOCl}_2)}{n(\text{O}_2)}$ 不变, 减小生成物浓

度或加入其他反应物均能使平衡右移, 增大 SOCl_2 平衡转化率的措施有移走 SOCl_2 或加入 SO_2Cl_2 。

素养强化

1. (1) +90.1 (2) ① $\frac{7}{3}$ ②>

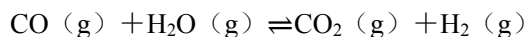
解析: (1) 由盖斯定律可知, 反应 a+b 可得反应 $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$, 则反应 $\Delta H = (+131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +90.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (2) 设反应 a 生成的 CO 的物质的量为 $a \text{ mol}$, 由题给数据可建立如下三段式:



起始/mol 2.0 8.0 0 0

转化/mol a a a a

平衡/mol 2.0-a 8.0-a a a



起始/mol a 8.0-a 0 a

转化/mol a-0.4 a-0.4 a-0.4 a-0.4

平衡/mol 0.4 4.8 a-0.4 2a-0.4

$\text{H}_2\text{O (g)}$ 的转化率为 40%，可得 $\frac{a+a-0.4}{8} \times 100\% = 40\%$ ，解得 $a=1.8$ ；①平衡时 $c(\text{H}_2) = 1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{CO}_2) = 0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{H}_2\text{O}) = 2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{CO}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则反应 b 的平衡常数 $K = \frac{1.6 \times 0.7}{2.4 \times 0.2} = \frac{7}{3}$ ；②升高温度，

反应 a 平衡正向移动，反应 b 平衡逆向移动，反应重新达到平衡时，CO 的物质的量大于 0.4 mol。

2. (1) $2\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + 2\text{H}_2\text{O (g)} \quad \Delta H = -210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > \text{能}$ (2) C_2H_6 (3) 2~3
 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 2~3 时，乙烯的选择性远大于乙烷的选择性，而 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 3~4 时，乙烯的选择性与乙烷的选择性相差不大，且 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 2~3 时 CH_4 的转化率大 (4) $\frac{9p_0}{16}$ (5) 416

解析：(1) 由题意可知，乙烷被氧化为乙烯的反应为 $2\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + 2\text{H}_2\text{O (g)}$ ，由盖斯定律可知，反应②×2-反应①=反应④，则反应④的 $\Delta H = (-282 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 - (-354 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应的热化学方程式为 $2\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + 2\text{H}_2\text{O (g)} \quad \Delta H = -210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；该反应是熵增的放热反应，任何条件下，反应 $\Delta H - T\Delta S$ 均小于 0，能自发进行。(2) 由题图可知，甲烷氧化偶联生成乙烯起始反应时，乙烷的选择性大于乙烯的选择性，说明第一步反应的产物为乙烷。(3) 由题图可知， $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 2~3 时，乙烯的选择性远大于乙烷的选择性，而 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 3~4 时，乙烯的选择性与乙烷的选择性相差不大，且 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 2~3 时 CH_4 的转化率大，所以甲烷氧化偶联制乙烯时 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2)$ 为 2~3 时更优。(4) 由题意可知，反应起始时 $\lg v_0 = \frac{1}{2} \lg p_0 + 1.1$ ①，随着反应进行，当 C_2H_4 的生成速率 v 降低到其初始生成速率 v_0 的 $\frac{3}{4}$ 时 $\lg \frac{3v_0}{4} = \frac{1}{2} \lg p + 1.1$ ②，联立方程解得氧气的分压 $p = \frac{9p_0}{16}$ 。(5) 设初始甲烷、氧气的物质的量依次为 3.5 mol、1 mol，平衡时 CH_4 的转化率为 30%，乙烷和乙烯的选择性均为 40%，则平衡时甲烷、乙烷和乙烯的物质的量分别为 $3.5 \text{ mol} - 3.5 \text{ mol} \times 30\% = 2.45 \text{ mol}$ 、 $3.5 \text{ mol} \times 30\% \times 40\% \times \frac{1}{2} = 0.21 \text{ mol}$ 、 $3.5 \text{ mol} \times 30\% \times 40\% \times \frac{1}{2} = 0.21 \text{ mol}$ ，由碳原子守恒可知，二氧化碳的物质的量为 $3.5 \text{ mol} - 2.45 \text{ mol} - 0.21 \text{ mol} \times 2 - 0.21 \text{ mol} \times 2 = 0.21 \text{ mol}$ ，由氢原子守恒可知， $\text{H}_2\text{O (g)}$ 的物质的量为

$$\frac{3.5 \text{ mol} \times 4 - 2.45 \text{ mol} \times 4 - 0.21 \text{ mol} \times 6 - 0.21 \text{ mol} \times 4}{2} = 1.05 \text{ mol}$$

由氧原子守恒可知，氧气的物质的量为 $\frac{1 \text{ mol} \times 2 - 0.21 \text{ mol} \times 2 - 1.05 \text{ mol}}{2} = 0.265 \text{ mol}$ ，则平衡时混合气体的总物质的量为 4.395 mol，由物质的量之比等于压强之比可知，平衡时气体压强为

$$\frac{4.395 \text{ mol} \times 450 \text{ kPa}}{4.5 \text{ mol}} = 439.5 \text{ kPa}$$

$$\text{则反应④的平衡常数 } K_p = \frac{\left(\frac{0.21 \times 439.5 \text{ kPa}}{4.395}\right)^2 \times \left(\frac{1.05 \times 439.5 \text{ kPa}}{4.395}\right)^2}{\left(\frac{0.21 \times 439.5 \text{ kPa}}{4.395}\right)^2 \times \frac{0.265 \times 439.5 \text{ kPa}}{4.395}} \approx 416 \text{ kPa}.$$

【高考真题体验】

1. (1) 能 (2) $(6a-b-9c)$

(3) 反应 i 产生的 C(s) 附着在催化剂表面，使 CH_4 与催化剂的接触面积减小，反应速率减慢

(4) 10.0 此条件下 CH_4 平均转化率最大，芳烃平均产率最大，产物中积炭平均含量最低

$$(5) 20\% \quad \frac{\frac{0.2}{6} \times 100 \times \frac{0.2}{6} \times 100}{\frac{0.8}{6} \times 100 \times \frac{4.8}{6} \times 100} \left(\text{或} \frac{0.2 \times 0.2}{0.8 \times 4.8} \right)$$

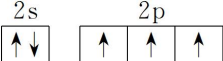
(6) 加入合适的催化剂 (或适当降低温度)

解析: (1) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时反应能自发进行, 1 000 K 时反应 i 的 $\Delta G = 74.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 1\,000 \text{ K} \times 80.84 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -6.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$, 故 1 000 K 时反应 i 能自发进行。(2) 由题中信息可得① $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = a \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ② $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = b \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = c \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律, 由 $6 \times \text{①} - \text{②} - 9 \times \text{③}$ 可得反应 ii, 故 $\Delta H_2 = (6a - b - 9c) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(3) 反应 i 会产生积炭, 覆盖在催化剂表面, 阻止甲烷与催化剂接触, 从而导致反应速率减慢。(5) 设起始时充入的 C_6H_6 为 1 mol, CH_4 为 5 mol, 达到平衡时转化的 C_6H_6 为 x mol, 列三段式:



起始量/mol	1	5	0	0
转化量/mol	x	x	x	x
平衡量/mol	$1-x$	$5-x$	x	x

平衡时 C_6H_6 与 C_7H_8 的分压比为 4:1, 即 $\frac{1-x}{x} = \frac{4}{1}$, 解得 $x = 0.2$, 故 C_6H_6 的平衡转化率为 $\frac{0.2 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% = 20\%$; 平衡时 C_6H_6 的物质的量为 0.8 mol, CH_4 的物质的量为 4.8 mol, C_7H_8 的物质的量为 0.2 mol, H_2 的物质的量为 0.2 mol, 气体总物质的量为 6 mol, 总压为 100 kPa, 故 $K_p = \frac{\frac{0.2}{6} \times 100 \times \frac{0.2}{6} \times 100}{\frac{0.8}{6} \times 100 \times \frac{4.8}{6} \times 100} = \frac{0.2 \times 0.2}{0.8 \times 4.8}$ 。(6) 根据题给公式, 若要提高苯的产率, 则需要减小 E_a , 可以加入催化剂, 另外适当降低温度也可提高苯的产率。

2. (1) ①  ② $\Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4$ ③ BD (2) AcOH KI

(3) ①由图可知, 当 $\frac{n(\text{HA})}{n_0(\text{KIn})} = 1.0$ 时, $\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} = 3.0$, 设起始时 $c(\text{KIn}) = c(\text{HA}) = c \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 达到平衡时 HA 转化的浓度为 $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 列三段式:

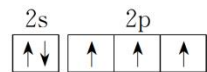


起始浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	c	c	0	0
转化浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	x	x	x	x
平衡浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c-x$	$c-x$	x	x

则 $\frac{c-x}{x} = 3.0$, 解得 $x = 0.25c$, 该反应的平衡常数 $K_1 = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-) \cdot c(\text{HA})} = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{HIn}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{In}^-) \cdot c(\text{HA}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HIn})}$, 代入数据

得 $K_1 = \frac{0.25c \times 0.25c}{0.75c \times 0.75c} = \frac{1}{9} = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HIn})}$, 故 $K_a(\text{HA}) = \frac{1}{9}K_a(\text{HIn}) = 4.0 \times 10^{-21}$ ② $>$ $>$

解析: (1) ①N 元素的原子序数为 7, 位于元素周期表第二周期第 V A 族, 基态 N 原子价层电子的轨道表示式为

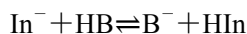


②由已知信息可得: I. $\text{NaNO}_2(\text{s}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_1$;

II. $\text{NaNO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq}) \quad \Delta H_2$; III. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \quad \Delta H_3$; IV. $\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H_4$ 。根据盖斯定律, 由 I - II - III + IV 可得 $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 故反应 a 的 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4$ 。③催化剂不能改变反应的焓变, A 项错误; 酸性: 硫酸 > 磷酸 > 乙酸, 由题图可知, 催化剂酸性增强, 反应速率提高, B 项正确; 一个硫酸分子中含有 2 个 H, 一个磷酸分子中含有 3 个 H, 一个乙酸分子中含有 4 个 H, 但含 H 最少的硫酸作催化剂时, 最有利于加速反应, C 项错误; 反应开始一段时间, 反应物浓度减小, 但反应速率加快, 故反应速率并不始终随着反应物浓度下降而减小, D 项正确。(2) 催化剂参与化学反应, 但反应前后质量和化学性质不变, 由催化机理示意图可知, 催化剂有 AcOH 和 KI。

(3) ②根据图像可知, 当 $\frac{n(\text{HB})}{n_0(\text{KIn})} = 1.0$ 时, $\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} < 1.0$, 设起始时 KIn、HB 的浓度均为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到平衡

时 HB 转化的浓度为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 列三段式:



起始浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) c c 0 0

转化浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) y y y y

平衡浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $c-y$ $c-y$ y y

则 $\frac{c-y}{y} < 1.0$, $y > 0.5c$, $K_2 = \frac{c(\text{B}^-) \cdot c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-) \cdot c(\text{HB})} = \frac{c(\text{B}^-) \cdot c(\text{HIn}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{In}^-) \cdot c(\text{HB}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a(\text{HB})}{K_a(\text{HIn})}$, $y > 0.5c$, $c-y < 0.5c$, 代入数据得

$K_2 = \frac{K_a(\text{HB})}{K_a(\text{HIn})} > 1$, 即 $K_a(\text{HB}) > K_a(\text{HIn})$, 结合 $K_a(\text{HA}) = \frac{1}{9}K_a(\text{HIn})$, 知 $K_a(\text{HB}) > K_a(\text{HA})$ 。

第 27 讲 电离平衡 溶液的 pH

考点一

1. D 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液 pH 约为 3.1, $c(\text{H}^+) = 10^{-3.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明 H_3PO_4 是弱酸, 在溶液中存在电离平衡, 主要以第一步电离为主, 其电离方程式为 $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, A 错误; 相同浓度时, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为弱碱, 因此电离出的 $c(\text{OH}^-)$ 最小, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 电离出的 $c(\text{OH}^-)$ 最大, $c(\text{OH}^-)$ 的大小顺序为 ③ > ② > ①, $c(\text{H}^+)$ 的大小顺序为 ① > ② > ③, B 错误; 氢氟酸和盐酸均为一元酸, 等体积等浓度的氢氟酸和盐酸的物质的量相等, 分别与足量的锌粉充分反应时生成 H_2 的体积相等, C 错误; 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中加入 1~2 滴石蕊溶液, 溶液变红色, 溶液显酸性, 再向其中加入少量 CH_3COONa 固体, 溶液红色变浅, 说明乙酸钠溶液显碱性, 说明 CH_3COOH 是弱电解质, D 正确。

2. D 乳酸为弱酸, 加水稀释后 H^+ 浓度降低, 常温下, K_w 恒定, 故 OH^- 浓度增大, A 错误; 乳酸为弱酸, 电离产生 H^+ , 在乳酸稀溶液中滴加少量盐酸, H^+ 浓度增大, 乳酸的电离平衡逆向移动, B 错误; 温度不变, 电离常数不变, C 错误; 相同 pH 的酸稀释相同倍数时, 酸性弱的酸的 pH 变化小, 若稀释后溶液的 pH: 醋酸 < 乳酸, 则电离常数: 醋酸 < 乳酸, D 正确。

3. B 硫酸是二元酸, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液分别中和等体积的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 硫酸消耗的 NaOH 多, 不能比较 H_2SO_4 、 CH_3COOH 酸性的强弱, A 错误; 用 pH 计测得 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的 pH 为 1.3, 说明 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是弱酸, B 正确; NH_4Cl 属于强电解质, 其溶液呈酸性的原因是 NH_4^+ 发生水解, C 错误; 醋酸溶液和盐酸 pH 相同, 则溶液中 $c(\text{H}^+)$ 相同, 因此分别与同样颗粒大小的锌反应时, 产生 H_2 的起始速率相等, 这不能证明醋酸是弱电解质或强电解质, D 错误。

4. A NaCl 和 NaH_2PO_2 都属于强电解质, 所以用物质的量浓度相同的 NaCl 溶液和 NaH_2PO_2 溶液进行导电性实验, 比较灯泡的亮度, 不能证明 H_3PO_2 是弱电解质, A 错误; 因盐酸为强酸, 若滴定时次磷酸溶液消耗 NaOH 溶液的体积大于等体积、等 pH 的盐酸消耗的 NaOH 溶液的体积, 则说明次磷酸为弱电解质, B 正确; 若次磷酸为弱电解质, 则 NaH_2PO_2 溶液呈碱性, 加热促进其水解, 滴有酚酞试液的 NaH_2PO_2 溶液颜色变深, C 正确; 常温下, 若次磷酸为一元强酸, 则把 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 次磷酸溶液稀释至原溶液体积的 100 倍, pH 应为 3, 而现测得 pH 在 4~5 之间, 说明次磷酸没有完全电离, 为弱电解质, D 正确。

考点二

1. (1) $\text{HNO}_2 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN}$ (2) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{HCN}$ (3) NaF (4) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{HCO}_3^-$ (5) B

解析: (1) 一般而言, K_a 越大, 电离程度越大, 相同浓度的弱酸其酸性越强, 则酸性由强到弱的顺序是 $\text{HNO}_2 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN}$ 。(2) 酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$, 少量 CO_2 通入足量 NaCN 溶液中生成 HCN 和 NaHCO_3 , 反应的离子方程式为 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{HCN}$ 。(3) 由电离常数可知, 相同浓度的 NaF 、 Na_2CO_3 和 Na_2S 溶液中, NaF 的水解程度最小, 溶液的 pH 最小, 则相同 pH 的三种溶液中 NaF 溶液的浓度最大。(4) 由电离常数可知, 酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{HCO}_3^-$, 则 H_2S 与 Na_2CO_3 溶液反应的离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{HCO}_3^-$ 。(5) A 项, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a}$, 稀释过程中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小, 则比值减小; B 项, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a}{c(\text{H}^+)}$, 稀释过程中酸浓度减小, $c(\text{H}^+)$ 减小, 比值增大; C 项, $\frac{c(\text{H}^+)}{K_a}$, 稀释过程中酸浓度减小, $c(\text{H}^+)$ 减小, 比值减小; D 项, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_w}$, 稀释过程中酸浓度减小, $c(\text{H}^+)$ 减小, 比值减小。

2. C 已知常温下, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一元酸 HA 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡时 $c(\text{A}^-) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{HA}) \approx 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则电离常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \approx \frac{2 \times 10^{-4} \times 2 \times 10^{-4}}{2} = 2 \times 10^{-8}$, A 正确; 根据强酸制弱酸, NaA 可以和盐酸发生反应: $\text{HCl} + \text{NaA} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{HA}$, B 正确; 该条件下, 体系中 HA 的电离度是 $\frac{2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 0.01\%$, C 错误; HA 溶液中存在电离平衡, $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, 加入少量 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaA 溶液, A^- 浓度增大, 平衡逆向移动, HA 的电离程度减小, D 正确。

3. (1) $\frac{10^{-7}(a-b)}{b}$ (2) $\frac{2b \times 10^{-7}}{a-2b}$ (3) 10^5

解析: (1) 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 元素守恒: $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 溶液呈中性, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 所以 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{Cl}^-) = \frac{b}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



$$\frac{b}{2} \quad \frac{a-b}{2} \quad 10^{-7}$$

$$K_a = \frac{10^{-7} \times \frac{a-b}{2}}{\frac{b}{2}} = \frac{10^{-7}(a-b)}{b} \text{。 (2) 溶液中存在电荷守恒: } 2c(\text{Ba}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-),$$

又 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2c(\text{Ba}^{2+}) = b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 溶液呈中性。



$$\frac{a}{2} - b \quad b \quad 10^{-7}$$

$$K_a = \frac{10^{-7} \times b}{\frac{a}{2} - b} = \frac{2b \times 10^{-7}}{a-2b} \text{。 (3) 当 } c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{HSO}_3^-) \text{ 时, pH}=2, \text{ 则 } K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-2}; \text{ 当 } c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{HSO}_3^-)$$

时, $\text{pH}=7$, 则 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-7}$, $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-2}}{10^{-7}} = 10^5$ 。

考点三

1. D 由题图可知, T_1 温度下水的离子积小于 T_2 温度下水的离子积, b 点和 d 点的温度相同, 水的离子积相同, 水的离子积: $K_w(\text{f}) < K_w(\text{b}) = K_w(\text{d})$, A 错误; 根据 b 点坐标可知, T_2 温度下水的离子积 $K_w = (10^{-7})^2 = 10^{-14}$, 由题图知, T_1 温度下水的离子积小于 T_2 温度下水的离子积, 故 $T_1 < T_2$, B 错误; 向 b 点溶液中加入少量 NaOH

溶液, $c(\text{H}^+)$ 减小, $c(\text{OH}^-)$ 增大, K_w 不变, pH 增大, pOH 减小, 则由 b 点移动到 a 点, C 错误; 在 T_2 温度下 $K_w = (10^{-7})^2 = 10^{-14}$, pH=10 的 NaOH 溶液中 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

2. AB

解析: A 错误, NaOH 是强碱, 完全电离, 加热, $c(\text{OH}^-)$ 变化不大, 但 K_w 增大, $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$ 增大, 故 pH 减小; B 错误, 无论是否升温, 纯水均为中性, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$; C 正确, 没有给出温度, pH>7 的溶液不一定呈碱性; D 正确, pH 相等说明 $c(\text{H}^+)$ 相等, 相等温度下 K_w 相等, $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{OH}^-)$ 也相等; E 正确, KCl 溶液为中性, 常温下 pH=7, 加热促进水的电离, $c(\text{H}^+)$ 增大, pH 减小, 但仍呈中性。

3. (1) $1 \times 10^{-12} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2) $1 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3) $1 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (4) $1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (5) $1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4. (1) 13 (2) $0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3) 10 (4) 10 (5) 1:4

解析: (1) 常温下, 将 $0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液与 $0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ba(OH)₂ 溶液等体积混合, Ba(OH)₂ 过量, 则 $c(\text{OH}^-) =$

$$\frac{0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \times V_L - 0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \times V_L}{V_L + V_L} = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = 10^{-13} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{混合溶液的 pH 等于 13。} (2) c$$

$$(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{3c - 2c}{5}, c = 5 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}。 (3) 10^{-14+a} V_a = 10^{-b} V_b, \frac{V_a}{V_b} = \frac{10^{-b}}{10^{-14+a}} = 10^{14-(a+b)} = 10。 (4)$$

pH=3 的硝酸溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=12 的 Ba(OH)₂ 溶液中 $c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

二者以体积比 9:1 混合, Ba(OH)₂ 过量, 溶液呈碱性, 混合溶液中 $c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 - 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 9}{9+1}$

$= 1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则混合后 $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-4}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 pH=10。 (5) pH=12

的 Ba(OH)₂ 溶液中 $c[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。设氢氧化钡溶液的体积为 $V_1 \text{L}$, 硫酸氢钠溶液的体积为 V_2

L, 依题意知, $n(\text{Ba}^{2+}) = n(\text{SO}_4^{2-})$, 由 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NaHSO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ 知, 生成的氢氧化钠的

物质的量为 $n(\text{NaOH}) = n[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 5 \times 10^{-3} V_1 \text{mol}$, $\frac{5 \times 10^{-3} V_1 \text{mol}}{(V_1 + V_2) \text{L}} = 1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $V_1 : V_2 = 1 : 4$ 。

5. C 由图像可知, 相同 pH 的两种酸溶液, 稀释相同的倍数, L_2 对应的曲线变化量大, 对应物质酸性强, 因为 K_a

(HSCN) > $K_a(\text{CH}_2=\text{CHCOOH})$, 所以 L_2 曲线代表硫氰酸溶液 pH 与 $V(\text{H}_2\text{O})$ 关系, A 正确; a 点为 pH=5

的 HSCN 溶液, 与等体积 pH=9 的 NaOH 溶液反应后, HSCN 过量, 溶液显酸性, B 正确; 温度不变, pH=3 的丙

烯酸溶液加水稀释过程, $c(\text{H}^+)$ 减小, 水的电离程度增大, $c_{\text{水}}(\text{H}^+) \cdot c_{\text{水}}(\text{OH}^-)$ 增大, C 错误; 加水无限稀释,

pH 无限接近 7 但不会超过 7, 不能使 a 点移至 c 点, D 正确。

6. C 横坐标 $\lg \frac{V}{V_0}$ 表示加水稀释 10^n 倍, 纵坐标 pOH 增大表示稀释过程中, BOH 溶液的 $c(\text{OH}^-)$ 减小, pH 增大

表示稀释过程中 HA 溶液的 $c(\text{H}^+)$ 减小。加水稀释相同倍数时, pOH 或 pH 增大的越小, 说明对应的碱或酸越弱,

则相同条件下, BOH 的电离程度大于 HA 的电离程度, 则 $K_a(\text{HA}) < K_b(\text{BOH})$, A 错误; 根据 pOH 和 pH 的相

对大小知, b 点时由 HA 电离产生的 $c(\text{H}^+)$ 大于 d 点时 BOH 电离产生的 $c(\text{OH}^-)$, 则 b 点时水的电离被抑制程

度大于 d 点时, 故水的电离程度: b < d, B 错误; 升温, 促进 HA 的电离, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大, $c(\text{HA})$ 减小,

故 a 点溶液中 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})}$ 增大, C 正确; 根据分析知, 等浓度时, HA 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 小于 BOH 溶液中的 $c(\text{OH}^-)$,

等体积混合, OH^- 未完全反应, 故混合溶液 pH>7, D 错误。

素养强化

1. C 若为强酸, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HX、HY、HZ 溶液, 开始滴定前 pH 应为 1, 由题图可知, HX、HY、HZ 都为弱酸, 所以滴定终点都为碱性溶液, 可选择在碱性范围内变色的酚酞作指示剂, A 正确; 由题图可知, $\text{pH}=2.91$ 的 HX 溶液中, $c(\text{H}^+) \approx c(\text{X}^-) = 10^{-2.91} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_a(\text{HX}) = \frac{10^{-2.91} \times 10^{-2.91}}{0.1} = 10^{-4.82}$, B 正确; b 点时, NaX 和 HX 物质的量之比为 1:1, 其中 $\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^-$, $\text{X}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HX} + \text{OH}^-$, 该点溶液显酸性, 说明 HX 的电离程度大于 X^- 的水解程度, 故 $c(\text{HX}) < c(\text{X}^-)$, C 错误; c 点正好反应完全, 溶液中溶质只有生成的盐, 盐的水解促进水的电离, 故该点水的电离程度最大, a 点到 c 点, 随着氢氧化钠的不断加入, 溶液中酸性减弱碱性增强, 溶质从酸逐渐过渡到盐, 水的电离程度不断增大, c 点到 d 点, 氢氧化钠过量, 抑制水的电离, 且抑制程度最大, 因此水的电离程度: $c > b > a > d$, D 正确。

2. (1) $10^{-1.2}$ (2) $10^{-4.2}$ (3) 1 000

解析: (1) 由图像可知 $\text{pH}=1.2$ 时, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 则 $K_{a1} = 10^{-1.2}$ 。(2) $\text{pH}=4.2$ 时, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 则 $K_{a2} = 10^{-4.2}$ 。(3) 由电离常数表达式可知 $\frac{c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-1.2}}{10^{-4.2}} = 10^3 = 1\,000$ 。

3. A 己二酸为二元弱酸, 在溶液中分步电离, 以一级电离为主, 电离常数 $K_{a1}(\text{H}_2\text{X}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} > K_{a2}(\text{H}_2\text{X}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$, 当溶液中 $c(\text{H}^+)$ 相同时, $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} > \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$, 则由题图可知, 曲线 N 表示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$

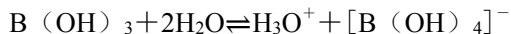
的变化关系, 曲线 M 表示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$ 的变化关系。当溶液 $\text{pH}=7$ 时, $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} > 0$, 则溶液中 $c(\text{X}^{2-}) > c(\text{HX}^-)$, A 错误; 曲线 N 表示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 的变化关系, B 正确; 当 $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 0$ 时, 溶液的 pH 为 5.4,

电离常数 $K_{a2}(\text{H}_2\text{X}) = c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-5.4}$, 当 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = 0$ 时, 溶液的 pH 为 4.4, 电离常数 $K_{a1}(\text{H}_2\text{X}) = c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-4.4}$, 则 NaHX 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{X})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-4.4}} = 1.0 \times 10^{-9.6} < K_{a2}(\text{H}_2\text{X}) = 1.0 \times 10^{-5.4}$, NaHX

溶液中的 HX^- 的水解程度小于其电离程度, 溶液呈酸性, 溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, C 正确; $K_{a2}(\text{H}_2\text{X}) = c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-5.4}$, 数量级为 10^{-6} , D 正确。

【高考真题体验】

1. B 由题可知, 硼砂水解生成等物质的量的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, 但溶液中还存在 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 的水解, 故 $c(\text{Na}^+) \neq c[\text{B}(\text{OH})_3]$, A 错误; 由题给硼酸显酸性的原理可知, 硼酸水溶液中的 H^+ 主要来自水的电离, B 正确; 设该硼酸水溶液中水解的硼酸浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则可列三段式:



起始浓度/

($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 0.01 0 0

转化浓度/

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

平衡浓度/

($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $0.01-x$ x x

$$K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c\{\text{[B(OH)}_4\text{]}^-\}}{c\{\text{[B(OH)}_3\text{]}\}} = \frac{x^2}{0.01-x} \approx \frac{x^2}{0.01} = 5.8 \times 10^{-10}, \text{ 解得 } x \approx \sqrt{5.8} \times 10^{-6}, \text{ 即 } c(\text{H}^+) \approx \sqrt{5.8} \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 则}$$

$$\text{pH} \approx 5.62, \text{ C 错误; 该混合溶液中 } K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c\{\text{[B(OH)}_4\text{]}^-\}}{c\{\text{[B(OH)}_3\text{]}\}} \approx c(\text{H}_3\text{O}^+) = 5.8 \times 10^{-10}, \text{ 则 } \text{pH} = -\lg(5.8 \times 10^{-10})$$

≈ 9.24 , 溶液显碱性, D 错误。

2. B 温度升高, 水的电离程度增大, 则 M 点 K_w 小于 N 点 K_w , A 错误; 升高温度促进铵根离子的水解, 且 N 点铵根离子浓度更大, 水解生成氢离子浓度更大, N 点酸性更强, 故 M 点 pH 大于 N 点 pH, B 正确; N 点降温过程中有水的电离平衡、铵根离子的水解平衡、硫酸铵的溶解平衡 3 个平衡发生移动, C 错误; P 点为硫酸铵的不饱和溶液, 由电荷守恒可知, $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, D 错误。

3. C A 项, 进行中和滴定时眼睛应始终注视锥形瓶内溶液颜色的变化, 错误; B 项, 配制不同浓度的醋酸溶液时, 容量瓶不需要干燥, 错误; C 项, 温度影响醋酸的电离平衡, 因此测定步骤 II 中所得溶液的 pH 时应在相同温度下测定, 正确; D 项, 电离度是指弱电解质在溶液里达到电离平衡时, 已电离的电解质分子数占原来总分子数 (包括已电离的和未电离的) 的百分比, 因此醋酸的电离度计算式为 $\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \times 100\%$, 错误。

4. BD

解析: 反应 (i) + 反应 (ii) $\times 2$ 得 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$ 。A 项, 加入少量硫酸, 总反应平衡逆向移动, 但根据勒夏特列原理知, 平衡后, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 依然增大, 所以溶液的 pH 变小, 错误; B 项, 由总反应知, 生成物的离子总数比反应物的多, 在加入少量水稀释时, 生成物的浓度比反应物的浓度下降得快, 所以加入少量水后, 平衡正向移动, 生成物的离子总数增多, 正确; C 项, 加入少量 NaOH 溶液, 反应 (ii) 的平衡正向移动, 使得 HCrO_4^- 的浓度减小, 进而导致反应 (i) 的平衡正向移动, 错误; D 项, 反应 (i) 的平衡常数可表示为 $K_1 = \frac{c^2(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$, 加入少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 固体, 不会引起溶液温度的变化, 而 K_1 仅与温度有关, 所以

K_1 不变, 平衡时 $\frac{c^2(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$ 的比值也不变, 正确。

第 28 讲 酸碱中和滴定及其拓展应用

考点一

1. B 盛白醋溶液的锥形瓶在滴定前不能用白醋溶液润洗, 否则导致待测液体积增大, 最终测定醋酸含量增大, A 错误; 酸式滴定管在装液前要用白醋溶液润洗 2~3 次, 以确保滴定管中放出的待测液浓度准确, B 正确; 容量瓶不能用来溶解固体, NaOH 固体应在烧杯中溶解, C 错误; 用 NaOH 溶液滴定白醋, 终点时生成的醋酸钠为强碱弱酸盐, 其溶液显碱性, 应用酚酞作指示剂, 溶液颜色恰好由无色变为浅红色, 且半分钟内不褪色时, 为滴定终点, D 错误。

2. (1) B D C E (2) 甲 (3) 19.80 (4) 当加入最后半滴标准盐酸时, 溶液从粉红色刚好变为无色, 且半分钟内不变色, 即表示达到滴定终点 (5) 0.086 05

解析: (2) 盐酸是标准液, 酸只能用来润洗酸式滴定管, 所以步骤 B 润洗酸式滴定管, 为甲。(3) 滴定管的精确度是小数点后两位, 读数是 19.80 mL。(4) 滴定终点的判断依据是当加入最后半滴标准盐酸时, 溶液从粉红色刚好变为无色, 且半分钟内不变色, 即表示达到滴定终点。(5) 盐酸的浓度是 $0.100\ 00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 三次 NaOH 溶液的体积都是 20.00 mL, 第一次测定消耗盐酸的体积是 18.05 mL, 第二次测定消耗盐酸的体积是 17.22 mL, 第三次测

定消耗盐酸的体积是 17.20 mL，第一次的测定误差较大，舍去，则消耗盐酸的体积平均值为 17.21 mL，则 $20\text{ mL} \times c(\text{NaOH}) = 0.100\ 00\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 17.21\text{ mL}$ ， $c(\text{NaOH}) = 0.086\ 05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. ADE

解析：A 项，配制标准溶液的 NaOH 中混有 Na_2CO_3 杂质，相同质量的 NaOH 和 Na_2CO_3 与盐酸反应， Na_2CO_3 需要的盐酸少于 NaOH，所以配制标准溶液的 NaOH 中含有 Na_2CO_3 时，滴定过程所用 NaOH 溶液体积偏大，使测定结果偏高；B 项，滴定终点读数时，俯视滴定管的刻度，导致读取的标准液体积偏小，测定结果偏低；C 项，盛装未知液的锥形瓶用蒸馏水洗过，未用待测液润洗，不影响标准液体积，对测定结果无影响；D 项，滴定到终点读数时发现滴定管尖嘴处悬挂一滴溶液，则读取的标准液体积偏大，使测定结果偏高；E 项，未用标准液润洗碱式滴定管，标准氢氧化钠溶液浓度降低，导致所用标准氢氧化钠溶液体积增多，使测定结果偏高。

考点二

关键能力培养

1. C NaOH 与盐酸恰好完全反应时，溶液中的溶质为 NaCl，呈中性，室温下 $\text{pH}=7$ ，A 正确；选择变色范围在 pH 突变范围内的指示剂，可减小实验误差，B 正确；甲基橙的变色范围在 pH 突变范围外，误差更大，C 错误； $V(\text{NaOH}) = 30.00\text{ mL}$ 时，溶液中的溶质为氯化钠和氢氧化钠，且 $c(\text{NaOH}) =$

$\frac{30\text{ mL} \times 0.100\ 0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 20\text{ mL} \times 0.100\ 0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{20\text{ mL} + 30\text{ mL}} = 0.02\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即溶液中 $c(\text{OH}^-) = 0.02\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $c(\text{H}^+) = 5 \times 10^{-13}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) \approx 12.3$ ，D 正确。

2. C NaOH 溶液的体积为 0 时，溶液 $\text{pH}=1$ ，说明盐酸中 $c(\text{H}^+) = 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即原盐酸的浓度为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，

A 错误；当 NaOH 溶液滴入 10.00 mL 时，溶液依然显酸性， $c(\text{H}^+) = \frac{(0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02\text{ L}) - (0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.01\text{ L})}{0.03\text{ L}} \neq 0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，B 错误；当 NaOH 溶液的体积为 20 mL 时，等浓度的盐酸和等浓度的氢氧化钠溶液混合后，溶液呈中性，常温下 $\text{pH}=7$ ，C 正确；强酸与强碱的酸碱中和滴定，酚酞或甲基橙均可作指示剂，D 错误。

考点三

关键能力培养

1. (1) A (2) 当滴入最后半滴标准液时，溶液由无色变为浅红色，且 30 s 内不褪色 **(3) 77.7% (4) 偏小**

解析：(1) 高锰酸钾溶液应盛装在酸式滴定管中，选 A。(2) 高锰酸钾溶液本身有颜色，滴入最后半滴高锰酸钾标准液后，因高锰酸钾过量，颜色由无色变为浅红色，故终点现象为当滴入最后半滴标准液时，溶液由无色变为浅红色，且 30 s 内不褪色。

(3)

实验次数	滴定前读数/mL	滴定后读数/mL	消耗标准液体积/mL		消耗标准液平均值/mL
1	0.10	19.20	19.10	—	19.00
2	1.85	20.75	18.90	—	
3	0.00	24.06	24.06	舍去	—

根据得失电子守恒： $6\text{ mol MnO}_4^- \sim 5\text{ mol K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，则三草酸铁(Ⅲ)酸钾晶体的质量为

$\frac{5 \times 0.01 \times 19.00 \times 10^{-3} \times \frac{500}{25} \times 491}{6}\text{ g} \approx 1.554\ 8\text{ g}$ 。纯度为 $\frac{1.554\ 8\text{ g}}{2.0\text{ g}} \times 100\% \approx 77.7\%$ 。(4) 配制标准液时俯视刻度线读数，则使

配制的标准液浓度偏高，滴定时消耗标准液体积偏小，最终使测定结果偏小。

2. (1) 使测定值与水体中的实际值保持一致, 避免产生误差 (2) $O_2 + 2Mn(OH)_2 \xrightarrow{\quad} 2MnO(OH)_2$ (3)

氧气 (4) 淀粉溶液 蓝色恰好褪去, 且半分钟内不恢复蓝色 $160cV$ (5) 低

解析: (1) 取水样时扰动水体表面, 导致氧气的溶解度减小, 为此, 取水样时应尽量避免扰动水体表面, 这样操作的目的是使测定值与水体中的实际值保持一致, 避免产生误差。(2) “氧的固定”中氧气与 $Mn(OH)_2$ 碱性悬浊液发生氧化还原反应, 生成 $MnO(OH)_2$, 发生反应的化学方程式为 $O_2 + 2Mn(OH)_2 \xrightarrow{\quad} 2MnO(OH)_2$ 。(3) 氧气能与 $Na_2S_2O_3$ 发生氧化还原反应, 对测量结果产生影响, 因此配制该溶液时, 蒸馏水必须经过煮沸, 其目的是杀菌、除去 O_2 和 CO_2 。(4) 根据题意可知, 固氧、酸化后溶液中有碘单质, 淀粉遇碘单质变蓝, 因此用 $Na_2S_2O_3$ 标准液滴定碘单质时, 指示剂是淀粉溶液, 滴定终点现象是滴入最后半滴 $Na_2S_2O_3$ 标准液时, 溶液由蓝色变为无色, 且 30 s 内不恢复原色; 根据题中所给信息, 建立关系式为 $O_2 \sim 2I_2 \sim 4Na_2S_2O_3$, $n(O_2) = \frac{V_{mL} \times 10^{-3} L \cdot m L^{-1} \times c_{mol \cdot L^{-1}}}{4} = \frac{Vc \times 10^{-3}}{4} \text{ mol}$, 则 O_2 的质量为 $m(O_2) = \frac{Vc \times 10^{-3}}{4} \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8Vc \times 10^{-3} \text{ g}$, 即水样中溶解氧的含量为 $\frac{8Vc \times 10^{-3} \times 10^3}{0.05} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 160Vc \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(5) 滴定完成后, 滴定管尖嘴处留有气泡, 消耗标准液的体积 V 减小, 根据 (4) 公式, 测量结果偏低。

3. (1) ①b ②0.60 (2) 250 mL (棕色) 容量瓶、胶头滴管 (3) 滴入最后半滴 $AgNO_3$ 标准溶液时, 锥形瓶中出现砖红色沉淀, 且半分钟内不消失 (4) 0.080 0 (5) 若溶液 pH 过大, NH_4^+ 会生成 $NH_3 \cdot H_2O$, 增大 $AgCl$ 的溶解能力, 使测定结果偏高 (6) AD

解析: (1) ① $AgNO_3$ 溶液呈酸性, 应盛装在酸式滴定管中, 滴定管排气泡时应旋开活塞, 快速放液排尽尖嘴部分的气泡, 故选 b; ②由题图可知, 滴定管中 $AgNO_3$ 溶液的初始读数为 0.60 mL。(2) 配制 $AgNO_3$ 标准溶液时, 应防止 $AgNO_3$ 遇光分解, 所以配制过程中需要用到的仪器除烧杯和玻璃棒外还需要 250 mL (棕色) 容量瓶、胶头滴管。(3) 由溶度积可知, 铬酸钾溶液为滴定的指示剂, 当溶液中的 Cl^- 与 Ag^+ 完全反应时, 再滴入最后半滴 $AgNO_3$ 溶液, 锥形瓶中会出现砖红色沉淀, 则滴定终点的现象是滴入最后半滴 $AgNO_3$ 标准溶液时, 锥形瓶中会出现砖红色沉淀, 且半分钟内不消失。(4) 由题意可知, $c(AgNO_3) = \frac{0.025 \text{ 0 mol}}{0.25 \text{ L}} = 0.100 \text{ 0 mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由表格数据可知, 实验 1 的误差较大, 应舍去, 滴定消耗 $AgNO_3$ 标准溶液的平均体积为 $\frac{20.02 \text{ mL} + 19.98 \text{ mL}}{2} = 20.00 \text{ mL}$, 则溶液中, $c(Cl^-) = \frac{0.100 \text{ 0 mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.020 \text{ 0 L}}{0.025 \text{ L}} = 0.080 \text{ 0 mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(5) 若 NH_4Cl 溶液 pH 大于 7.2, NH_4^+ 与 OH^- 反应生成的 $NH_3 \cdot H_2O$ 会溶解反应生成的 $AgCl$, 使得滴定消耗的 $AgNO_3$ 标准溶液的体积偏大, 导致滴定结果偏高, 所以滴定时待测液的 pH 不宜超过 7.2。(6) A 项, 滴定过程中用蒸馏水将锥形瓶内壁上沾附的溶液冲下, 可以使待测液中的 Cl^- 完全反应, 有利于提高实验准确度, 说法合理; B 项, K_2CrO_4 溶液是滴定的指示剂, 若用量过大会造成实验误差, 所以滴定时不能改加 5 mL 5% K_2CrO_4 溶液, 说法不合理; C 项, 滴定结束时, 若未等滴定管液面稳定就读数会使滴定消耗的 $AgNO_3$ 标准溶液体积偏大, 导致测定结果偏高, 说法不合理; D 项, 若在配制 $AgNO_3$ 标准溶液时, 烧杯中的溶液有少量溅出, 所配制 $AgNO_3$ 标准溶液浓度偏小, 会使滴定时消耗 $AgNO_3$ 标准溶液体积偏大, 导致测定结果偏高, 说法合理。

4. 由题给信息可得关系式: $Fe^{2+} \sim Fe^{3+} \sim EDTA$, 则每 25.00 mL 样品溶液中 $n(Fe^{2+}) = n(EDTA) = 0.020 \text{ 00 mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$

根据 Fe 元素守恒

$$n[Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O] = \frac{1}{3}n(Fe^{2+}) = 1.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$0.627 \text{ 5 g 样品中含 } n[Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O] = 1.000 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{250 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 502 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.5020 \text{ g}$$

$$\text{该磷酸亚铁晶体样品的纯度} = \frac{0.5020 \text{ g}}{0.6275 \text{ g}} \times 100\% = 80.00\%。$$

素养提升 16 滴定终点的描述

素养必备

1. (1) 最后半滴 $\times \times \times$ 标准溶液 由 $\times \times \times$ 色变成 $\times \times \times$ 色 半分钟 (2) 最后半滴 $\times \times \times$ 溶液 (即所用标准溶液) 产生 $\times \times \times$ 色沉淀 (或溶液变为 $\times \times \times$ 色) 且 30 s 内颜色不改变

素养强化

1. 淀粉溶液 滴入最后半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液后, 溶液由蓝色变为无色, 且 30 s 内颜色不再改变

2. D 最后半滴 AgNO_3 溶液滴入后, 溶液中产生砖红色沉淀且 30 s 不消失

3. (1) 当滴入最后半滴硝酸银溶液, 出现黄色沉淀, 且半分钟内该沉淀不消失 (2) 0.073 5

解析: (1) 根据 CN^- 优先与 Ag^+ 反应信息可知, 当 $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 反应完成后, 再发生反应: $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow$, 且 AgI 呈黄色, 据此可知, 当滴入最后半滴 AgNO_3 溶液时, 出现黄色沉淀, 且半分钟内该沉淀不消失, 即达到滴定终点。(2) 消耗的硝酸银 $n(\text{AgNO}_3) = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.50 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1}$, 根据 $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 反应可知, 消耗的氰化钠 $n(\text{NaCN}) = 2n(\text{AgNO}_3) = 2 \times 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.50 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 3 \times 10^{-7} \text{ mol}$, $m(\text{NaCN}) = 3 \times 10^{-7} \text{ mol} \times 49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.47 \times 10^{-5} \text{ g} = 1.47 \times 10^{-2} \text{ mg}$, 200.00 mL 处理后的氰化钠废水中含有 $m(\text{NaCN}) = 1.47 \times 10^{-2} \text{ mg}$, 则 1 000 mL 处理后的氰化钠废水中含有 $m(\text{NaCN}) = 1.47 \times 10^{-2} \text{ mg} \times 5 = 7.35 \times 10^{-2} \text{ mg}$, 即废水中氰化钠的浓度为 $0.0735 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【高考真题体验】

1. D 用 HCl 标准溶液滴定 NaOH 溶液时, 眼睛应注视锥形瓶中溶液, 以便观察溶液颜色的变化从而判断滴定终点, A 合理; 稀盐酸呈酸性, 可用酸式滴定管量取 15.00 mL 稀盐酸, B 合理; 左手拇指、食指和中指轻轻向内扣住玻璃活塞, 手心空握, 以调控酸式滴定管中液体的滴加速度, C 合理; 标准碱溶液应盛装在碱式滴定管中, D 不合理。

2. (1) bcd (2) $\frac{5.9cV}{m}$ (或 $\frac{59cV}{10m}$)

解析: (1) 准确称取 $m \text{ g}$ 的配合物 Z 需要用到天平, 加入去离子水需要用到洗瓶, 用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定需要用到滴定管和锥形瓶。(2) $n(\text{Ni}) = n(\text{EDTA}) = c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V \times 10^{-3} \text{ L} = cV \times 10^{-3} \text{ mol}$, 则 Ni 的质量百分含量为 $\frac{(cV \times 10^{-3} \times 59) \text{ g}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{5.9cV}{m} \%$ 。

3. (1) 减少溶质的损失, 降低实验误差 (2) 用少量 EDTA 标准溶液润洗滴定管 2~3 次 无影响 (3) $\frac{bVM}{3000a} \times 100\%$

解析: (1) 配制一定物质的量浓度的溶液, 需将烧杯和玻璃棒进行洗涤, 并将洗涤烧杯内壁和玻璃棒的洗涤液一并转移至容量瓶中, 目的是将溶质全部转移至容量瓶中, 减少溶质的损失, 降低实验误差。(2) 滴定管用蒸馏水洗涤后, 加入 EDTA 标准溶液之前, 需用 EDTA 标准溶液对滴定管进行润洗, 故操作为用少量 EDTA 标准溶液润洗滴定管 2~3 次; 滴定所用锥形瓶在使用前洗净但未干燥, 这些水分不改变标准液和待测液中的溶质, 所以对滴定结果无影响。(3) 柠檬酸钙的摩尔质量为 $M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, EDTA 与 Ca^{2+} 按 1:1 (物质的量之比) 形成稳定配合物。



$$\frac{3 \text{ mol}}{\frac{b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot V \text{ mL}}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}}} \quad M$$

$$x$$

列比例可得样品中柠檬酸钙的质量为 $x = \frac{bVM}{3000} \text{ g}$, 样品中柠檬酸钙质量分数的表达式: $\frac{x}{ag} \times 100\% = \frac{bVM}{3000a} \times 100\%$ 。

4. (1) a e d f (2) 抑制 Fe^{3+} 发生水解反应, 保证滴定终点的准确判断 (3) 99.20%

解析: (1) 润洗时, 滴定管尖嘴部分也需要润洗; 先加 25.00 mL 待测溶液, 后加 25.00 mL $4.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 标准溶液, 两者充分反应后, 剩余的 Ag^+ 浓度较小, 然后滴加指示剂硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 溶液 (可以防止生成 Ag_2SO_4 沉淀), 其中的 Fe^{3+} 可以与过量的半滴 NH_4SCN 溶液中的 SCN^- 反应生成使溶液呈红色的配合物, 故滴定至溶液呈浅红色时达到滴定终点。综上所述, 需要补全的操作步骤依次是 a、e、d、f。(2) Fe^{3+} 和 Al^{3+} 均易发生水解, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中含有 Fe^{3+} , 为防止影响滴定终点的判断, 必须抑制 Fe^{3+} 发生水解, 因此加入稀酸 B 的作用是抑制 Fe^{3+} 发生水解反应, 保证滴定终点的准确判断。(3) 由滴定步骤可知, 25.00 mL $4.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 标准溶液分别与 AlI_3 溶液中的 I^- 、 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{SCN}$ 标准溶液中的 SCN^- 发生反应生成 AgI 和 AgSCN ; 由 Ag^+ 守恒可知, $n(\text{AgI}) + n(\text{AgSCN}) = n(\text{AgNO}_3)$, 则 $n(\text{AgI}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgSCN}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN})$; 三次滴定消耗 NH_4SCN 标准溶液的平均体积为 25.60 mL, 则 $n(\text{AgI}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgSCN}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN}) = 25.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} \times 4.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 25.60 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} \times 1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.440 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 由碘原子守恒可知 $n(\text{AlI}_3) = \frac{1}{3}n(\text{AgI}) = 7.440 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{1}{3} = 2.480 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 因此, 产品纯度为

$$\frac{2.480 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 408 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.020 \text{ g} \times \frac{25.00 \text{ mL}}{250 \text{ mL}}} \times 100\% = 99.20\%.$$

第 29 讲 盐类的水解

考点一

1. **D** Fe^{3+} 、 NH_4^+ 水解使溶液呈酸性, 且 Fe^{3+} 在中性溶液中水解非常彻底, 则其在中性溶液中不能大量存在, A 项错误; 室温下, $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > K_w$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = K_h(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, NaHC_2O_4 水溶液中, HC_2O_4^- 的电离程度大于其水解程度, 则溶液显酸性, B 项错误; 室温下, Na_2CO_3 和 NaHCO_3 饱和溶液的 pH 相差较大, 一个主要原因是 Na_2CO_3 的溶解度大于 NaHCO_3 , 另一个主要原因是 CO_3^{2-} 的水解程度远大于 HCO_3^- , C 错误; 强碱弱酸盐 (MA) 水解, 根据盐类的水解规律越弱越水解可知, 形成该盐的弱酸酸性越弱, 该盐的水解程度越大, D 正确。

2. **B** 根据溶液的 pH 可知, CO_3^{2-} 水解生成 HCO_3^- 的程度比 ClO^- 水解生成 HClO 的程度大, 可说明 $K_a(\text{HClO}) > K_a(\text{HCO}_3^-)$, B 错误。

3. **B** NH_4Cl 溶于 D_2O 中, 水解反应为 $\text{NH}_4^+ + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{DHO} + \text{D}^+$, B 错误。

考点二

1. **B** 在 Na_2S 溶液中加入少量 Na_2S 固体, $c(\text{Na}_2\text{S})$ 增大, 水解程度减小, A 错误。升高温度, 水解平衡正向移动, $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 增大, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, 则比值增大, B 正确。加热 Na_2SO_3 溶液, pH 逐渐减小的原因是 Na_2SO_3 被氧化为 Na_2SO_4 , 前者溶液显碱性而后者溶液显中性, C 错误。 Na_2CO_3 溶液显碱性, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液显酸性, 把 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液加入 Na_2CO_3 溶液中, 二者发生互相促进的水解反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CO_2 , 则 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液可使 CO_3^{2-} 的水解平衡正向移动; 将 CaCl_2 溶液加入 Na_2CO_3 溶液中生成 CaCO_3 沉淀, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 减小, CO_3^{2-} 的水解平衡逆向移动, D 错误。

2. C A 错误, 向 MgO 中加稀盐酸得到 MgCl_2 溶液, 加热时 MgCl_2 水解, 且 HCl 挥发, 得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; B 错误, $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, H^+ 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 反应促进 NH_4^+ 的水解反应正向移动, 总反应: $2\text{NH}_4^+ + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}^{2+}$; C 正确, 加热 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时发生水解, 通入干燥的 HCl 气体, 可以抑制 MgCl_2 的水解, 得到无水 MgCl_2 , 且具有干燥装置和尾气处理装置; D 错误, 直接加热会促进 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全水解, 得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 继续加热会使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分解产生氧化铁, 得不到 FeCl_3 固体, 且灼烧固体应在坩埚中进行。

3. ①⑤⑥

解析: ①热纯碱溶液中, CO_3^{2-} 的水解程度大, 产生的 $c(\text{OH}^-)$ 大, 洗涤油污的能力比冷纯碱溶液强; ②误将钡盐 $[\text{BaCl}_2, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ 食用后, 用 0.5% 的 Na_2SO_4 溶液解毒, 利用的是 Ba^{2+} 能与 SO_4^{2-} 反应生成 BaSO_4 沉淀, 从而减少 Ba^{2+} 对人体产生的伤害, 与盐类水解无关; ③石灰岩(喀斯特地貌)溶洞形成时, 发生反应: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 与盐类水解无关; ④ BaCO_3 不能作“钡餐”, 而 BaSO_4 可以, 因为前者能与胃酸(HCl)反应, 生成的 Ba^{2+} 可使人中毒, 整个过程与盐类水解无关; ⑤泡沫灭火器灭火时, Al^{3+} 与 HCO_3^- 发生相互促进的水解反应, 生成 CO_2 气体和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀, 覆盖在燃烧物表面, 隔绝空气, 从而达到灭火目的; ⑥氯化铝会发生水解, 加热能促进水解, 水解生成的氯化氢挥发也可以使水解平衡右移, 所以灼烧后得到的是氧化铝。

素养提升 17 水解常数、电离常数的关系和计算

素养强化

1. 碱 $K_a(\text{HA}^-) = K_{a2} = 1 \times 10^{-10}$, $K_h(\text{HA}^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-6}} = 1 \times 10^{-8} > K_a(\text{HA}^-)$, 故 HA^- 在水中的水解程度大于其电离程度, 溶液呈碱性

2. (1) 1×10^{-12} (2) 向右 60

解析: (1) $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-2}} = 1 \times 10^{-12}$ 。(2) 吸收过程中溶液碱性逐渐减弱, 对水电离的抑制程度逐渐减弱, 且最终得到 Na_2SO_3 溶液, Na_2SO_3 电离出的 SO_3^{2-} 水解促进水的电离平衡向右移动: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$, $K_h = \frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{6.0 \times 10^{-8}}$, 所以 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{c(\text{OH}^-)}{\frac{K_w}{K_{a2}}} = \frac{10^{-5} \times 6.0 \times 10^{-8}}{10^{-14}} = 60$ 。

3. $10^{-1.2}$ $10^{-9.8}$

解析: H_2X 的电离常数 $K_{a1} = \frac{c(\text{HX}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{X})}$, 由题图知, 当溶液 $\text{pH} = 1.2$ 时, $c(\text{H}_2\text{X}) = c(\text{HX}^-)$, 代入计算,

可得 H_2X 的电离常数 $K_{a1} = c(\text{H}^+) = 10^{-1.2}$; X^{2-} 的水解常数 $K_h = \frac{c(\text{HX}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{X}^{2-})}$, $\text{pH} = 4.2$ 时, $c(\text{X}^{2-}) = c(\text{HX}^-)$, 代入水解平衡常数表达式可得 $K_h = 10^{4.2-14} = 10^{-9.8}$ 。

【高考真题体验】

1. C 由 (CH_3NH_2) 的电离方程式可知, CH_3NH_2 的 $K_b = \frac{c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{NH}_2)}$, A 正确; 由 CH_3NH_2 的电离方程式及电荷守恒可知, CH_3NH_2 溶液中存在 $c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = c(\text{OH}^-)$, B 正确; 由 CH_3NH_2 的 $K_b = 4.2 \times 10^{-4}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, 碱性: $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 由越弱越水解可得, 25°C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 溶液相比, NH_4Cl 溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 大, C 错误; $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{NH}_2$ 溶液与相同浓度的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 溶液以任意比例混合, 由元素守恒得, 混合液中存在 $c(\text{CH}_3\text{NH}_2) + c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

2. D 实验 1 所得溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$,

A 错误; 实验 2 所得溶液 $\text{pH}=4$, 即 $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 代入 H_2SO_3 的二级电离常数计算式 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) =$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = 6.2 \times 10^{-8}, \text{ 得: } \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-4}} = 6.2 \times 10^{-4} < 1, \text{ 故 } c(\text{SO}_3^{2-}) < c(\text{HSO}_3^-), \text{ B 错误; NaHSO}_3$$

受热易分解, 且易被空气中的 O_2 氧化, 故经过蒸干、灼烧无法得到 NaHSO_3 固体, C 错误; SO_2 通入酸性 KMnO_4

溶液中发生反应: $5\text{SO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$, 生成的 SO_4^{2-} 多于 Mn^{2+} , 故实验 3 所得溶液中:

$c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{Mn}^{2+})$, D 正确。

3. D 结合起点和终点, 向 $20 \text{ mL } 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中滴入相同浓度的 HCOOH 溶液, 发生浓度改变的微粒是 Na^+ 、 OH^- 、 H^+ 和 HCOO^- ; 当 $V(\text{HCOOH})=0 \text{ mL}$ 时, 溶液中主要存在 Na^+ 和 OH^- , $c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

随着加入 HCOOH 溶液, $c(\text{Na}^+)$ 减少但不会降到 0, 当 $V(\text{HCOOH})=20 \text{ mL}$ 时, $c(\text{Na}^+) = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 随着加入 HCOOH 溶液, $c(\text{OH}^-)$ 会与 HCOOH 反应而减少, 当 $V(\text{HCOOH})=20 \text{ mL}$ 时, 溶质为 HCOONa , $c(\text{HCOONa})$

$$= 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-4}} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HCOOH})}{c(\text{HCOO}^-)} \approx \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{HCOO}^-)}, c(\text{OH}^-) \approx \sqrt{\frac{10^{-10}}{1.8} \times 0.05} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = \frac{1}{6} \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1},$$

$c(\text{OH}^-)$ 很少, 接近于 0, 则斜率为负的曲线代表 $c(\text{OH}^-)$; 当 $V(\text{HCOOH})=0 \text{ mL}$ 时, $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 中 $c(\text{H}^+)$

$= 1 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 很小, 随着加入 HCOOH 溶液, 溶质由 NaOH 变为 NaOH 和 HCOONa 混合物, 最终为 HCOONa ,

$c(\text{H}^+)$ 增加的很少, 而 $c(\text{HCOO}^-)$ 增加的多, 当 $V(\text{HCOOH})=20 \text{ mL}$ 时, 溶质为 HCOONa , HCOO^- 少部分水解,

$c(\text{HCOO}^-) < 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 斜率为正的曲线代表 $c(\text{HCOO}^-)$, 即经过 M 点在下降的曲线表示的是 OH^- 浓度的改变,

经过 M 点、N 点的在上升的曲线表示的是 HCOO^- 浓度的改变。N 点 HCOOH 溶液与 NaOH 溶液恰好反应生成

HCOONa , 此时仅存在 HCOONa 的水解, M 点时仍剩余有未反应的 NaOH , 对水的电离产生抑制, 故水的电离程

度: $M < N$, A 正确; M 点溶液中电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-)$, M 点为交点可知 $c(\text{HCOO}^-)$

$= c(\text{OH}^-)$, 联合可得 $2c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, B 正确; 当 $V(\text{HCOOH})=10 \text{ mL}$ 时, 溶液中的溶质为

$c(\text{NaOH}) : c(\text{HCOONa}) = 1 : 1$, 根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-)$, 根据元素守恒 $c(\text{Na}^+)$

$= 2c(\text{HCOO}^-) + 2c(\text{HCOOH})$, 两式整理可得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{HCOOH}) + c(\text{HCOO}^-)$, C 正确; N 点 HCOOH

溶液与 NaOH 溶液恰好反应生成 HCOONa , HCOO^- 发生水解, 因此 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCOO}^-)$ 及 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 观

察图中 N 点可知, $c(\text{HCOO}^-) \approx 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 根据 $K_a(\text{HCOOH}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCOO}^-)}{c(\text{HCOOH})} = 1.8 \times 10^{-4}$, 可知 $c(\text{HCOOH}) >$

$c(\text{H}^+)$, D 错误。

第 30 讲 水溶液中粒子浓度大小的比较及平衡图像

考点一

关键能力培养

1. C 氨水为弱碱溶液, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 只能部分电离出 OH^- , 结合电荷守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 可得 c

$(\text{NH}_4^+) < c(\text{OH}^-) < 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, A 错误; NH_4Cl 溶液中, NH_4^+ 部分水解, 故 $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{Cl}^-)$, B 错误;

Na_2SO_3 溶液中存在元素守恒: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + 2c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, D 错误。

2. A NaH_2PO_2 的水溶液加水稀释, H_2PO_2^- 水解程度增大, 但由于溶液体积增大程度更大, 所以 $c(\text{H}_3\text{PO}_2)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 变小, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 变大, 所以 $\frac{c(\text{H}_3\text{PO}_2)}{c(\text{H}^+)}$ 应变小, A 错误。

3. (1) $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$ (2) $2c(\text{Na}^+) = 3c(\text{CO}_3^{2-}) + 3c(\text{HCO}_3^-) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

(3) $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

4. (1) $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$

(2) $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$

(3) $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

5. D NaHCO_3 水溶液呈碱性, 说明 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, 等浓度的 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 水解关系为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^-$, 溶液中剩余微粒浓度关系为 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$, A 错误; 该混合溶液中电荷守恒为 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 元素守恒为 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{Cl}^-)$, 两式联立消去 $c(\text{Cl}^-)$ 可得: $c(\text{NH}_4^+) + 2c(\text{H}^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, B 错误; 若不考虑溶液中相关变化, 则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+)$, 该溶液呈酸性, 说明 CH_3COOH 电离程度大于 CH_3COONa 水解程度, 则溶液中微粒浓度关系为 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+)$, C 错误; 该混合溶液中元素守恒为 $2c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 电荷守恒为 $2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 两式相加可得: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}^+) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, D 正确。

6. (1) ③ > ② > ④ > ① (2) ② > ① > ③

(3) ④ > ② > ③ > ①

7. ⑤ > ④ > ③ > ① > ②

解析: 分析流程为



考点二

关键能力培养

1. B 未加氨水时盐酸 $\text{pH}=1$, 则盐酸中 $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 稀盐酸抑制了水的电离, 溶液中 OH^- 来自水的电离, 则稀盐酸中由水电离出的 H^+ 浓度为 $\frac{10^{-14}}{0.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 正确; B 点溶液的 $\text{pH}=7$, 呈中性, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 结合电荷守恒可知, $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+)$, 氯化铵的水溶液呈酸性, 要使混合溶液呈中性, 则氨水应该稍微过量, B 错误; 在 A、B 之间的任意一点, 溶液的 $\text{pH} < 7$, 溶液呈酸性, 则 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒可知, $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+)$, C 正确; C 点加入 40 mL 等浓度的氨水, 反应后溶质为等浓度的 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 结合元素守恒可知, $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2c(\text{Cl}^-)$, 溶液呈碱性, 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, D 正确。

2. C A 项, 点①的溶液中存在电荷守恒: $c(\text{OH}^-) + c(\text{CN}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 且 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 点②溶液中的电荷守恒为 $c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 且 $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$, 二者中钠离子浓度相同, 所以 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CN}^-)$, 错误; B 项, 点③溶液 $\text{pH}=7$, 则 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 则点③溶液中 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 错误; C 项, 点①所示的溶液中存在元素守恒: $c(\text{HCN}) + c(\text{CN}^-) = 2c(\text{Na}^+)$, 点②所示的溶液中存在元素守恒: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2c(\text{Na}^+)$, 二者中钠离子浓度相同, 则 $c(\text{HCN}) + c(\text{CN}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 即 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CN}^-) = c(\text{HCN}) - c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 正确; 根据点②溶液中的电荷守恒和元素守恒可得: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 2c(\text{H}^+)$, D 错误。

3. C H_2R 在水溶液中存在电离平衡: $\text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HR}^-$, $\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^{2-}$, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})} > K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)}$,

当 pH 相同即 $c(\text{H}^+)$ 相同时, $-\lg \frac{c(\text{H}_2\text{R})}{c(\text{HR}^-)} > -\lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{R}^{2-})}$, 故甲表示 $-\lg \frac{c(\text{H}_2\text{R})}{c(\text{HR}^-)}$ 随溶液 pH 变化的关系, 乙表示 $-\lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{R}^{2-})}$ 随溶液 pH 变化的关系。由题图可知, $\text{pH}=5.29$ 即 $c(\text{H}^+) = 10^{-5.29} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $-\lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{R}^{2-})} = 1$, 则

$10c(\text{HR}^-) = c(\text{R}^{2-})$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)} = 10c(\text{H}^+) = 10^{-4.29}$, 数量级为 10^{-5} , A 错误; 甲表示 $-\lg \frac{c(\text{H}_2\text{R})}{c(\text{HR}^-)}$

随溶液 pH 变化的关系, B 错误; M 点, $-\lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{R}^{2-})} = 1$, 则 $c(\text{HR}^-) = 0.1c(\text{R}^{2-})$, 由电荷守恒可知 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{R}^{2-}) + c(\text{HR}^-)$, 故 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2.1c(\text{R}^{2-})$, C 正确; 由

A 项分析可知, $K_{a2} = 10^{-4.29}$, 同理 $\text{pH}=3.2$ 时, $-\lg \frac{c(\text{H}_2\text{R})}{c(\text{HR}^-)} = 2$, 则 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})} = 100c(\text{H}^+) = 10^{-1.2}$,

故 HR^- 的水解常数 $K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} < K_{a2}$, 即 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHR}$ 溶液呈酸性, $c(\text{Na}^+) > c(\text{HR}^-) > c(\text{R}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{R})$,

D 错误。

4. C F 点 $\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-\text{OH})} = 0$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COCO}^-\text{OH})$, 此时溶液 $\text{pH}=2.5$, 即 $c(\text{H}^+) =$

$10^{-2.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-\text{OH})} = 10^{-2.5}$, 298 K 时, $\text{CH}_3\text{COCO}^-\text{OH}$ 的电离常数的数量级为 10^{-3} , A

正确; E 点溶液中, $\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-\text{OH})} = -0.5$, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-\text{OH})} = 10^{-0.5}$, $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-\text{OH})} = 10^{-2.5}$, c

$(\text{H}^+) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=a=2$, B 正确; G 点对应的 NaOH 溶液的体积如果为 20 mL, 则刚好完全反应, 溶质

为 $\text{CH}_3\text{COCOONa}$, 溶液应呈碱性, 但 G 点 $\text{pH}=4.5$, 呈酸性, C 错误; E、F、G 三点随 NaOH 的加入, $\text{CH}_3\text{COCOONa}$ 的浓度越来越大, $\text{CH}_3\text{COCOONa}$ 水解促进水的电离, 对应的溶液中水的电离程度: $\text{E} < \text{F} < \text{G}$, D 正确。

5. C 由题图可知, 当 X^{2-} 的浓度最大时酸碱恰好反应, 溶液显碱性, 说明 H_2X 为弱酸, A 正确; 滴加过程中发生的反应有 $\text{H}_2\text{X} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HX}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HX}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{X}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, B 正确; 由题图可知, a 点为等物质的量的 H_2X

和 NaHX 的混合溶液, b 点为等物质的量的 NaHX 和 Na_2X 的混合溶液, H_2X 是酸抑制水的电离, Na_2X 为强碱弱酸盐, 促进水的电离, b 点水的电离程度大于 a 点, C 错误; 由题图可知, a 点时 $c(\text{H}_2\text{X}) = c(\text{HX}^-)$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{X})$

$= \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = c(\text{H}^+) = 10^{-7}$, b 点时 $c(\text{HX}^-) = c(\text{X}^{2-})$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{X}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-11}$,

若常温下 $K_a(\text{HY}) = 1.1 \times 10^{-2}$, 则酸性: $\text{HY} > \text{H}_2\text{X} > \text{HX}^-$, 根据较强酸制较弱酸的原理, HY 与少量 Na_2X 发生的反应是 $2\text{HY} + \text{X}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X} + 2\text{Y}^-$, D 正确。

6. B 随着 $V(\text{HCl})$ 的增大, 溶液中 $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ 减小, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, 则溶液中 $\delta(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ 减小, $\delta(\text{NH}_4^+)$ 增大, 滴定过程中 pH 会发生突变, 则曲线 b 代表 pH, 曲线 a 代表 $\delta(\text{NH}_4^+)$, 曲线 c 代表 $\delta(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$; $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电离常数表达式为 $K_b(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})}$, M 点时 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$, $\text{pH} = 9.26$, 则 $K_b(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = 10^{-4.74}$, $K_h(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})} = 10^{-9.26}$ 。由以上分析可知, 曲线 b 代表滴定过程中 pH 的变化, A 错误; M 点时, $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电离常数大于 NH_4^+ 的水解常数, 溶液呈碱性, 根据电荷守恒: $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+)$, 则 $c(\text{Cl}^-) < c(\text{NH}_4^+)$, 即存在关系 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, B 正确; $K_h(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})} = 10^{-9.26}$, C 错误; 开始滴定时, 存在元素守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 当加入 25 mL 盐酸时到达滴定终点, 溶质为 NH_4Cl , 存在元素守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = c(\text{Cl}^-) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, D 错误。

【高考真题体验】

1. D 向两种混合溶液中分别加入 40 mL 氢氧化钠溶液时, I 中的溶质变为氯化钠和醋酸钠, II 中的溶质变为氯化钠和一水合氨, 氯化钠显中性, 醋酸根离子和一水合氨在浓度相同时, 一水合氨的电离程度大于醋酸根离子的水解程度, 故含一水合氨溶液的碱性更强, 故 I 对应的滴定曲线为 M 线, II 对应的滴定曲线为 N 线, A 错误; a 点的溶质为氯化钠和醋酸钠, 醋酸根离子发生水解促进水的电离, 溶液的 pH 接近 8, 由水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 数量级接近 10^{-6} , B 错误; 当 $V(\text{NaOH}) = 30.00 \text{ mL}$ 时, II 中的溶质为氯化钠、氯化铵和一水合氨, 且氯化铵和一水合氨的浓度相同, 铵根离子的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \approx 5.6 \times 10^{-10} < 1.8 \times 10^{-5}$, 即 NH_4^+ 的水解程度小于一水合氨的电离程度, 所以 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$, 又根据元素守恒: $c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{NH}_4^+) + 2c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$, 故 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$, C 错误; 根据元素守恒, $n(\text{CH}_3\text{COOH}) + n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) + n(\text{NH}_4^+)$, 根据图像, $\text{pH} = 7$ 时, II 所加氢氧化钠溶液较少, 溶液体积较小, 故 I 中 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 之和小于 II 中 $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ 、 $c(\text{NH}_4^+)$ 之和, D 正确。

2. C 随着 pH 增大, $c(\text{OH}^-)$ 逐渐增大, Mn^{2+} 逐步转化为 MnOH^+ 、 HMnO_2^- 、 MnO_2^{2-} 、 $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$, 则曲线 x 表示 $\delta(\text{Mn}^{2+})$, 曲线 y 表示 $\delta(\text{MnOH}^+)$, 曲线 z 表示 $\delta(\text{HMnO}_2^-)$ 。由上述分析知, A 项错误; P 点 $\delta(\text{Mn}^{2+}) = \delta(\text{MnOH}^+)$, $\text{pH} = 10.2$, 即 $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnOH}^+)$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-3.8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则 $\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnOH}^+$ 的 $K = \frac{c(\text{MnOH}^+)}{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)} = 10^{3.8}$, O 点 $\delta(\text{Mn}^{2+}) = 0.6$, $\delta(\text{MnOH}^+) = 0.4$, 代入平衡常数表达式得 $K = \frac{c(\text{MnOH}^+)}{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{0.4}{0.6 \times c(\text{OH}^-)} = 10^{3.8}$, 解得 $c(\text{OH}^-) = \frac{2}{3} \times 10^{-3.8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^+) = \frac{3}{2} \times 10^{-10.2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, B 项错误; P 点溶液显碱性, $\delta(\text{Mn}^{2+}) = \delta(\text{MnOH}^+)$, 结合 $\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnOH}^+$, 知 $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnOH}^+) = c_{\text{消耗}}(\text{OH}^-)$, 而 $c(\text{K}^+) = c_{\text{消耗}}(\text{OH}^-) + c_{\text{剩余}}(\text{OH}^-)$, 所以 $c(\text{K}^+) > c(\text{Mn}^{2+})$, C 项正确; Q 点 $c(\text{MnOH}^+) = c(\text{HMnO}_2^-)$, 根据元素守恒 $c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{Mn}^{2+}) + c(\text{MnOH}^+) + c(\text{HMnO}_2^-) + c(\text{MnO}_2^{2-}) + c[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}]$, 知 $c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{Mn}^{2+}) + 2c(\text{MnOH}^+) + c(\text{MnO}_2^{2-}) + c[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}]$, D 项错误。

3. D Cl^- 为弱吸电子基, 则 CH_2ClCOOH 的酸性弱于 CHCl_2COOH , 故 $K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) < K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH})$ 。调 pH 时, CHCl_2COOH 溶液中 CHCl_2COOH 分布系数减小的趋势快, $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$ 分布系数增大的趋势快, CH_2ClCOOH 溶液中 CH_2ClCOOH 分布系数减小的趋势缓慢, $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ 分布系数增大的趋势缓慢, 故曲线 M 表示 $\delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) \sim \text{pH}$ 的变化关系, A 错误; 由题图可知, a 点溶液中 $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 对应 $c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) = 0.35 \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^+) > c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, B 错误; $K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = \frac{c(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_2\text{ClCOOH})}$, 当 $c(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = c(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)$ 时, $K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = c(\text{H}^+) \approx 10^{-2.8}$, 同理, $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) \approx 10^{-1.3}$, C 错误; 电离度 $\alpha = \frac{n_{\text{电离}}}{n_{\text{始}}}$, $n_{\text{始}} = n_{\text{电离}} + n_{\text{未电离}}$, 则 $\alpha(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = \delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)$, $\alpha(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = \delta(\text{CHCl}_2\text{COO}^-)$, pH=2.08 时, $\delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) = 0.15$, $\delta(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) = 0.85$, 即 $\frac{\text{电离度} \alpha(\text{CH}_2\text{ClCOOH})}{\text{电离度} \alpha(\text{CHCl}_2\text{COOH})} = \frac{0.15}{0.85}$, D 正确。

第 31 讲 沉淀溶解平衡

考点一

1. C 氯化银沉淀中存在沉淀溶解平衡, 盐酸中 $c(\text{Cl}^-)$ 较大, 用稀盐酸洗涤 AgCl 沉淀, 导致氯化银沉淀溶解平衡逆向移动, 减少了氯化银损失, A 正确; 向氯化银悬浊液中滴入饱和 NaCl 溶液, 溶液中 $c(\text{Cl}^-)$ 增大, 氯化银的溶解平衡逆向移动, 悬浊液中氯化银沉淀质量增大, C 错误。

2. A 向溶液中加入 Na_2CO_3 , CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 反应生成沉淀 CaCO_3 , $c(\text{Ca}^{2+})$ 减小, ②错误; ③加入 NaOH 溶液会使平衡左移, 有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成, 但 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶度积较大, 要除去 Ca^{2+} , 应把 Ca^{2+} 转化为更难溶的 CaCO_3 , ③错误; 恒温下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液的浓度不变, pH 不变, ④错误; 加热, 平衡左移, $c(\text{OH}^-)$ 减小, pH 减小, ⑤错误; 加 NaOH , 平衡左移, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量增大, ⑦错误。

3. (1) $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad 1.25 \times 10^4$ (2) 6.8×10^{-5}
(3) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (4) 2.2×10^{-20}

解析: (1) CaSO_4 固体与 Na_2CO_3 溶液反应生成 CaCO_3 沉淀和 Na_2SO_4 , 离子方程式为 $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$; 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) \times c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{5 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-9}} = 1.25 \times 10^4$ 。(2)

Na_2CO_3 溶液的浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 等体积混合后溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1}{2} \times 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

根据 $K_{\text{sp}} = c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) = 3.4 \times 10^{-9}$ 可知, $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{3.4 \times 10^{-9}}{1 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 原溶液 CaCl_2

溶液的最小浓度为混合溶液中 $c(\text{Ca}^{2+})$ 的 2 倍, 所以原溶液 CaCl_2 溶液的最小浓度为 $2 \times 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 当溶液中 WO_4^{2-} 恰好沉淀完全 (离子浓度等于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaWO}_4)}{c(\text{WO}_4^{2-})} = \frac{1 \times 10^{-10}}{10^{-5}}$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c(\text{Ca}^{2+})}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{\frac{4 \times 10^{-17}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(4) 由盖斯定律

有 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ 可以由 ① + ② 得到, 则 $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = K_1 \times K_2 = 5 \times 10^{-14} \times 4.4 \times 10^{-7} = 2.2 \times 10^{-20}$ 。

考点二

1. D A项, 根据信息, 白色沉淀是 AgSCN , 存在沉淀溶解平衡: $\text{AgSCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq})$, A 说法正确; B 项, 取上层清液, 加入 Fe^{3+} 溶液变红, 说明生成 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, 溶液中含有 SCN^- , B 说法正确; C 项, AgI 是黄色沉淀, 现象是产生黄色沉淀, 说明有 AgI 产生, C 说法正确; D 项, Ag^+ 过量, 出现沉淀, D 说法错误。

2. D 向 2 mL 浓度均为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 和 BaCl_2 混合溶液中滴加少量 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液, 振荡, 产生白色沉淀, 不论是 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} 生成沉淀, 只涉及沉淀的生成, 不涉及沉淀的转化, 不能比较溶度积大小, A 错误; 向 1 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中滴入 2 滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液, 此时 NaOH 过量, 加入 2 滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液后生成的蓝色沉淀不一定是由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化而来, 不能证明 $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 的结论, B 错误; 向盛有 20 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液的试管中滴加 4~5 滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液, Ag^+ 过量, 再向其中滴加 4~5 滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液, 过量的 Ag^+ 与 I^- 反应生成黄色沉淀, 先有白色沉淀生成, 后又产生黄色沉淀, 不能证明 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgI})$, C 错误; 向盛有 1 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液的试管中滴加 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液, 至不再有沉淀生成, 此时生成 AgCl 沉淀, 再向其中滴加 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液, 生成 Ag_2S 黑色沉淀, 说明 AgCl 沉淀转化为 Ag_2S , 说明 Ag_2S 的溶解度小于 AgCl , D 正确。

3. C 珊瑚虫可从海水中获取 Ca^{2+} 和 HCO_3^- , 经反应 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ 形成石灰石外壳, 进而形成珊瑚, A 正确; FeS 的溶解度大于 PbS , 可除去废水中的 Pb^{2+} : $\text{FeS}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{PbS}(\text{s})$, B 正确; Fe^{3+} 水解使溶液呈酸性, $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, MgCO_3 能和 H^+ 反应, 使 Fe^{3+} 的水解平衡正向移动, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 即工业上用 MgCO_3 除去 MgCl_2 溶液中的 Fe^{3+} 时, 是将其转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 除去, C 错误; FeS 的溶解度大于 HgS , 所以工业上可用 FeS 除去废水中的 Hg^{2+} , 反应的离子方程式为 $\text{FeS}(\text{s}) + \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{HgS}(\text{s})$, D 正确。

4. B 碳酸钡能与胃酸反应生成可溶性钡盐, 钡离子有毒, 所以不能用碳酸钡作为内服造影剂, A 错误; 用 $0.36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液给钡离子中毒者洗胃, 反应后 $c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.36} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \approx 3.1 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, B 正确; 碳酸钡与胃酸反应转化为可溶性钡盐, 起不到解毒的作用, C 错误; 饱和 BaSO_4 溶液中 $c(\text{Ba}^{2+}) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} > 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 所以误饮 $c(\text{Ba}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液时, 不会引起钡离子中毒, D 错误。

素养提升 18 沉淀溶解平衡图像分析

素养强化

1. C 由离子反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}\downarrow$ 和 $\text{Ag}^+ + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow$ 知, 滴入相同体积的 AgNO_3 溶液, 消耗的 Cl^- 的物质的量更多, 则剩余的 Cl^- 的物质的量更少, 因为 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的物质的量浓度相同, 故剩余的 Cl^- 的 pM 值更大, 故 a 点所在曲线代表 $-\lg c(\text{Cl}^-)$ 与滴入的 AgNO_3 溶液的体积的关系, a 点对应溶液中 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-4.9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 室温下, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.0 \times 10^{-4.9} \times 1.0 \times 10^{-4.9} = 1.0 \times 10^{-9.8}$, A 错误; 滴入 20 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液, 10 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液恰好完全反应, 由题图知, d 点所在曲线代表 $-\lg c(\text{SO}_4^{2-})$ 与滴入的 AgNO_3 溶液的体积的关系, d 点对应溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.0 \times 10^{-1.8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则溶液中 $c(\text{Ag}^+) = 2.0 \times 10^{-1.8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 室温下, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = (2.0 \times 10^{-1.8})^2 \times 1.0 \times 10^{-1.8} = 4.0 \times 10^{-5.4}$ 。a 点对应溶液中的 $c(\text{Ag}^+) = 1.0 \times 10^{-4.9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d 点对应溶液中的 $c(\text{Ag}^+) = 2.0 \times 10^{-1.8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, c 点对应溶液中 Na_2SO_4 还剩余一半, c 点对应溶液中的 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 大于 d 点对应溶液中的 $c(\text{SO}_4^{2-})$, c、d 两点温度相同 (均为室温下), $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$ 相同, 则 c 点对应溶液中的 $c(\text{Ag}^+)$ 小于 d 点对应溶液中的 $c(\text{Ag}^+)$, 故 a、c、d 点对应溶液中, $c(\text{Ag}^+)$ 最大的是 d 点, B 错误; a 点

所在曲线代表 $-\lg c(\text{Cl}^-)$ 与滴入的 AgNO_3 溶液的体积的关系, 若用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定 $10 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液, 当滴入的 $V[\text{AgNO}_3(\text{aq})] = 20 \text{ mL}$ 时, NaCl 和 AgNO_3 恰好完全反应, 由于温度不变, 则 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 不变, 此时溶液中 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则图中 a 点向 b 点移动, C 正确; 室温下, 反应 $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)} = \frac{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{Cl}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)}{K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl})} = \frac{4.0 \times 10^{-5.4}}{(1.0 \times 10^{-9.8})^2} = 4.0 \times 10^{14.2}$, D 错误。

2. D 工业上常用 Na_2CO_3 将水垢中的 CaSO_4 转化为可溶于酸的 CaCO_3 , 说明 CaCO_3 的溶解度小于 CaSO_4 , $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) > K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)$, 当 $c(\text{Ca}^{2+})$ 相等时, $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{CO}_3^{2-})$, $-\lg c(\text{SO}_4^{2-}) < -\lg c(\text{CO}_3^{2-})$, 该图中上方曲线代表 CaCO_3 的沉淀溶解平衡曲线, 下方曲线代表 CaSO_4 的沉淀溶解平衡曲线。上方曲线代表 CaCO_3 的沉淀溶解平衡曲线, 由 (1, 8) 点数据可知, $c(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-9}$, A 错误; 上方曲线代表 CaCO_3 的沉淀溶解平衡曲线, 下方曲线代表 CaSO_4 的沉淀溶解平衡曲线, $-\lg c(\text{CO}_3^{2-}) = -\lg K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) - [-\lg c(\text{Ca}^{2+})]$, 同理 $-\lg c(\text{SO}_4^{2-}) = -\lg K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) - [-\lg c(\text{Ca}^{2+})]$, 两条直线的斜率均为 1, B 错误; 由 (3, 1.3) 点数据可知, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-1.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-4.3}$, CaSO_4 转化为 CaCO_3 的离子方程式为 $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{10^{-4.3}}{10^{-9}} = 10^{4.7}$, C 错误; 向 N 点饱和溶液中加入适量 CaCl_2 固体, 溶液中 $c(\text{Ca}^{2+})$ 增大, $-\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 减小, CaCO_3 沉淀溶解平衡逆向移动, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 减小, $-\lg c(\text{CO}_3^{2-})$ 增大, 有 CaCO_3 固体析出, 溶液仍然为饱和溶液, 仍然满足 $c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) = K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)$, 即 $-\lg c(\text{CO}_3^{2-}) = -\lg K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) - [-\lg c(\text{Ca}^{2+})]$, 溶液可由 N 点变到 P 点, D 正确。

3. D $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBrO}_3) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{BrO}_3^-)$, $K_{\text{sp}}(\text{AgAc}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)$, 即 $\text{pAg} = \frac{1}{2}[\text{p}K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) - \text{p}(\text{SO}_4^{2-})]$, $\text{pAg} = \text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgBrO}_3) - \text{p}(\text{BrO}_3^-)$, $\text{pAg} = \text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgAc}) - \text{p}(\text{Ac}^-)$, 相同条件下 AgAc 的溶解度大于 AgBrO_3 的溶解度, 可知 L_1 对应 AgBrO_3 , L_2 对应 Ag_2SO_4 , L_3 对应 AgAc , A 正确; M 点为 L_2 和 L_3 的交点, 此时 $c(\text{Ac}^-)$ 和 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 相等, 向 M 点所示的混合溶液中加入 AgNO_3

固体, $c(\text{Ag}^+)$ 增大, 所以 $\frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgAc})}{c(\text{Ag}^+)}}{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)}} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgAc})}{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)} \times c(\text{Ag}^+)$ 增大, B 正确; AgAc 饱和溶液中存在溶解平衡, $\text{AgAc}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq})$, $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Ac}^-)$, $K_{\text{sp}}(\text{AgAc}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Ac}^-) = 10^{-2.72}$, 则 $c(\text{Ag}^+) = 10^{-1.36} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; 当同时生成 AgAc 和 AgBrO_3 时, 溶液中 $\frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{BrO}_3^-)} = \frac{\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgAc})}{c(\text{Ag}^+)}}{\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBrO}_3)}{c(\text{Ag}^+)}} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgAc})}{K_{\text{sp}}(\text{AgBrO}_3)} = \frac{10^{-2.72}}{10^{-4.28}} = 10^{1.56} < 100$, 即 $c(\text{Ac}^-) < 100c(\text{BrO}_3^-)$, D 错误。

4. D 由 $K_{\text{sp}}(\text{AgIO}_3) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{IO}_3^-)$ 和 $K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{IO}_3)_2] = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{IO}_3^-)$ 可知, 本题图像斜率绝对值大的曲线为 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 的沉淀溶解平衡曲线, 线段 bc 代表的是 $K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{IO}_3)_2]$ 即 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 的饱和溶液, 而另外一条线代表的是 AgIO_3 的沉淀溶解平衡曲线, 且由 c 点坐标值可知: $K_{\text{sp}}(\text{AgIO}_3) = 10^{-5.09} \times 10^{-2.21} = 10^{-7.30}$ 和 $K_{\text{sp}}[\text{Pb}$

$(\text{IO}_3^-)_2] = 10^{-5.09} \times 10^{-5.09} \times 10^{-2.21} = 10^{-12.39}$ 。结合图像和分析，过 a 点作 x 轴垂线，a 点的 Q 大于 $K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{IO}_3)_2]$ ，a 点是 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 的过饱和溶液，有沉淀析出，a 点的 Q 小于 $K_{\text{sp}}(\text{AgIO}_3)$ ，a 点是 AgIO_3 的不饱和溶液，没有沉淀析出，A 不符合题意； $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 在纯水中的溶解度的点满足 $2c(\text{Pb}^{2+}) \approx c(\text{IO}_3^-)$ ，即 $-\lg c(\text{Pb}^{2+}) > -\lg c(\text{IO}_3^-)$ ，在坐标轴中的体现应该是第一象限角平分线的左上部，B 不符合题意；向 AgIO_3 悬浊液中滴加 AgNO_3 溶液、向 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 悬浊液中滴加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，分别至 c 点时， AgIO_3 的溶解度为 $10^{-5.09} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 的溶解度为 $5 \times 10^{-6.09} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，C 不符合题意； $c(\text{IO}_3^-) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， AgIO_3 、 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液中 $\frac{K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{IO}_3)_2]}{K_{\text{sp}}(\text{AgIO}_3)}$

$$= \frac{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{IO}_3^-)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{IO}_3^-)} = \frac{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{IO}_3^-)}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{10^{-12.39}}{10^{-7.30}} = 10^{-5.09}$$
，所以 $\frac{c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Ag}^+)} = 10^{-4.09}$ ，D 符合题意。

5. C 三种卤化银组成形式相同， K_{sp} 小的物质先形成沉淀，故 a 点时形成的是黄色的 AgI 沉淀，A 项错误；由图知，当消耗 4.5 mL AgNO_3 溶液时，溶液中 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 均沉淀完全，由于三种卤素离子浓度相同，故每种离子完全沉淀时均消耗 1.5 mL AgNO_3 溶液，则 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 1.5 \text{ mL} = c(\text{I}^-) \times 15 \text{ mL}$ ，解得 $c(\text{I}^-) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，B 项错误；当 Br^- 恰好沉淀完全时，溶液体积为 18 mL，溶液中 $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 5.4 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此时 $Q_c(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 5.4 \times 10^{-8} \times \frac{15 \times 0.01}{18} = 4.5 \times 10^{-10} > K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ ，故此时有部分 Cl^- 形成了沉淀，C 项正确；b 点时溶液中 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 均沉淀完全， AgNO_3 过量， $c(\text{Ag}^+)$ 最大，D 项错误。

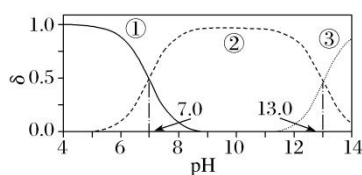
【高考真题体验】

1. B Na_2S 溶液中存在电荷守恒： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$ ，A 项正确； Na_2S 溶液中存在水解平衡： $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ 、 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ ，且第一步水解程度远大于第二步水解程度， $K_{\text{h}}(\text{S}^{2-}) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-12.90}} = 10^{-1.10}$ ，又 $c(\text{HS}^-)$ 一定小于 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} > \frac{10^{-1.10}}{10^{-2}} > 1$ ，故 $c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-})$ ，B 项错误；由题给条件可知， $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) > K_{\text{sp}}(\text{CdS})$ ，向 $c(\text{Cd}^{2+}) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中加入 FeS ，发生沉淀转化： $\text{Cd}^{2+} + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{CdS} + \text{Fe}^{2+}$ ，该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{\text{sp}}(\text{CdS})} = \frac{10^{-17.20}}{10^{-26.10}} = 10^{8.90} > 10^5$ ，反应能进行完全，最后所得溶液中 $c(\text{Fe}^{2+}) \approx 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则 $c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 10^{-15.20} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，溶液中 $c(\text{Cd}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CdS})}{c(\text{S}^{2-})} = 10^{-10.90} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，C 项正确；向 $c(\text{Cd}^{2+}) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中通入 H_2S 气体至饱和，发生反应： $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} \downarrow + 2\text{H}^+$ ，该反应的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})}{K_{\text{sp}}(\text{CdS})} = \frac{10^{-6.97} \times 10^{-12.90}}{10^{-26.10}} = 10^{6.23} > 10^5$ ，反应能进行完全，所得溶液中 $c(\text{H}^+) \approx 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此时溶液中 H_2S 达到饱和， $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，代入 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{0.02^2}{c(\text{Cd}^{2+}) \times 0.1} = 10^{6.23}$ ，解得 $c(\text{Cd}^{2+}) = 4 \times 10^{-9.23} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < c(\text{H}^+)$ ，D 项正确。

2. D 滴加过程中发生沉淀转化反应： $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + \text{CrO}_4^{2-}$ ，溶液中存在 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$ ，即 $\lg[K_{\text{sp}}(\text{AgCl})] = \lg[c(\text{Ag}^+)] + \lg[c(\text{Cl}^-)]$ ，则表示 $\lg[c(\text{Ag}^+)]$ 、 $\lg[c(\text{Cl}^-)]$ 的两条曲线纵坐标之和为定值。随着 Cl^- 不断滴入溶液中，其浓度不断升高，则中间的点虚线对应 $\lg[c(\text{Cl}^-)]$ ，最下方的虚线对应 $\lg[c(\text{Ag}^+)]$ ，根据 $V(\text{NaCl}) = 1.0 \text{ mL}$ 时的数据可得 $\lg[K_{\text{sp}}(\text{AgCl})] = -4.57 + (-5.18) = -9.75$ ，即 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-9.75}$ 。最上方的实线对应 $\lg[c(\text{CrO}_4^{2-})]$ 。 Ag_2CrO_4 转化为 AgCl 需消耗 2.0 mL NaCl 溶液，结合题

图知, 交点 a 处 $c(\text{Na}^+) \approx \frac{3.0 \times 0.10}{4.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}^-) \approx \frac{(3.0-2.0) \times 0.10}{4.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此 $c(\text{Na}^+) \neq 2c(\text{Cl}^-)$, A 错误; $V(\text{NaCl}) = 1.0 \text{ mL}$ 时, 溶液中存在 Ag_2CrO_4 沉淀, 因此溶液中满足 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$, 即 $\lg[K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)] = 2\lg[c(\text{Ag}^+)] + \lg[c(\text{CrO}_4^{2-})] = 2 \times (-5.18) + (-1.60) = -11.96$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-11.96}$, 则 $\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{10^{-9.75}}{10^{-11.96}} = 10^{2.21}$, B 错误; 在滴加 NaCl 溶液的最初阶段, 滴入的 Cl^- 的量极少, 尚不足以生成 AgCl 沉淀, 滴入的 Cl^- 全部以离子形式存在, 其浓度随着 NaCl 溶液的滴入而增大, 由于 Cl^- 未与 Ag^+ 发生反应, 此时溶液仍为 Ag_2CrO_4 的饱和溶液, 其中 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}}$, 为定值, 因此在此阶段, $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)}$ 随着 NaCl 溶液的滴入而减小, 当 Ag_2CrO_4 转化为 AgCl 后, 结合沉淀转化反应为可逆反应知, 当 $V(\text{NaCl}) \leq 2.0 \text{ mL}$ 时, 体系中仍存在 Ag_2CrO_4 沉淀, 溶液中满足 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$, 两式相除得 $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) \cdot c(\text{Ag}^+)}$, 其中 $c(\text{Ag}^+)$ 在滴加 NaCl 溶液的过程中会随着 $c(\text{Cl}^-)$ 的增加而减少, 因此 $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)}$ 会随着 NaCl 溶液的滴加而增大, C 错误; $V(\text{NaCl}) = 2.4 \text{ mL}$ 时, 体系中有 AgCl 沉淀, 溶液中满足 $\lg[K_{\text{sp}}(\text{AgCl})] = \lg[c(\text{Ag}^+)] + \lg[c(\text{Cl}^-)]$, 代入数据 $-9.75 = y_1 + (-1.93)$, 得 $y_1 = -7.82$, 假设此时溶液中仍存在 Ag_2CrO_4 , 则 $\lg[K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)] = 2\lg[c(\text{Ag}^+)] + \lg[c(\text{CrO}_4^{2-})]$, 代入数据 $-11.96 = 2 \times (-7.82) + \lg[c(\text{CrO}_4^{2-})]$, 得 $\lg[c(\text{CrO}_4^{2-})] = 3.68$, 即 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{3.68} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 远超过 Ag_2CrO_4 全部溶解所得 CrO_4^{2-} 的浓度, 因此此时溶液中不存在 Ag_2CrO_4 沉淀, Ag_2CrO_4 已全部溶解, 故 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{0.10 \text{ mmol}}{3.4 \text{ mL}} = \frac{1}{34} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lg[c(\text{CrO}_4^{2-})] = \lg \frac{1}{34} = -\lg 34$, D 正确。

3. C 在 H_2S 溶液中存在电离平衡: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 、 $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$, 随着 pH 的增大, H_2S 的物质的量分数逐渐减小, HS^- 的物质的量分数先增大后减小, S^{2-} 的物质的量分数逐渐增大, 图中线①、②、③依次代表 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 的物质的量分数随 pH 的变化, 由①和②交点的 $\text{pH} = 7.0$ 可知 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-7}$, 由②和③交点的 $\text{pH} = 13.0$ 可知 $K_{\text{a2}}(\text{HS}^-) = 1 \times 10^{-13}$ 。



FeS 的溶解平衡为 $\text{FeS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$, 饱和 FeS 溶液的物质的量浓度为 $\sqrt{K_{\text{sp}}(\text{FeS})} = \sqrt{6.3 \times 10^{-18}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{6.3} \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶解平衡为 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$, 饱和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶液的物质的量浓度为 $\sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4.9 \times 10^{-17}}{4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt[3]{12.25} \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > \sqrt{6.3} \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故溶解度: FeS 小于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, A 项错误; 酚酞的变色范围为 $8.2 \sim 10.0$, 若以酚酞为指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定 H_2S 水溶液, 由题图可知当酚酞发生明显颜色变化时, 反应没有完全, 即不能用酚酞作指示剂判断滴定终点, B 项错误; Na_2S 溶液中存在水解平衡: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ 、 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ (忽略第二步水解), 第一步水解平衡常数: $K_{\text{h}}(\text{S}^{2-}) = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a2}}(\text{HS}^-)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-13}} = 0.1$, 设水解的 S^{2-} 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\frac{x^2}{0.10 - x} = 0.1$, 解得 $x \approx 0.062$, S^{2-} 的水解率约为 $\frac{0.062 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 62\%$, C 项正确; $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_2$ 溶

液中加入等体积 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液, 瞬间得到 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_2$ 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 的混合液, 结合 C 项, 瞬时 $c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.062 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 1.9 \times 10^{-4} > K_{\text{sp}}(\text{FeS})$, $c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (0.062 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 = 1.922 \times 10^{-5} > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$, 故反应初始生成的沉淀是 FeS 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, D 项错误。

4. D δ 为组分中铅占总铅的质量分数, $c_0(\text{Pb}^{2+})$ 代表 Pb^{2+} 的初始浓度, 根据元素守恒, $c_0(\text{Pb}^{2+})$ 等于体系中含有含铅物种的浓度之和, 因此, 体系中任何含铅物种的浓度 $c(\text{X}) = c_0(\text{Pb}^{2+}) \cdot \delta(\text{X})$ 。由题图可知, $\text{pH} = 6.5$ 时 $\delta(\text{Pb}^{2+}) > 75\%$, $c(\text{Pb}^{2+}) = c_0(\text{Pb}^{2+}) \cdot \delta(\text{Pb}^{2+}) > 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时体系中还没有 $\text{PbCO}_3(\text{s})$, 则 $K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3) \geq c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$, $c(\text{CO}_3^{2-}) \leq \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)}{c(\text{Pb}^{2+})} < \frac{10^{-12.1}}{1.5 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{2}{3} \times 10^{-7.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c(\text{Pb}^{2+})$, A 正确; $\delta(\text{Pb}^{2+}) = \delta(\text{PbCO}_3)$ 时, 体系中还存在 $\text{Pb}(\text{OH})^+$, 因此 $\delta(\text{Pb}^{2+}) = \delta(\text{PbCO}_3) < 50\%$, 则 $c(\text{Pb}^{2+}) = c_0(\text{Pb}^{2+}) \cdot \delta(\text{Pb}^{2+}) < 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确; 体系的初始状态为 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液和 CO_2 气氛, 由于 ClO_4^- 不水解, 根据 $c_0(\text{Pb}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 可知 $c(\text{ClO}_4^-) = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 读图可知, $\text{pH} = 7$ 时, $\delta(\text{Pb}^{2+}) < 50\%$, $\delta[\text{Pb}(\text{OH})^+] < 25\%$, 则 $c(\text{Pb}^{2+}) = c_0(\text{Pb}^{2+}) \cdot \delta(\text{Pb}^{2+}) < 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50\% = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c[\text{Pb}(\text{OH})^+] = c_0(\text{Pb}^{2+}) \cdot \delta[\text{Pb}(\text{OH})^+] < 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25\% = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $2c(\text{Pb}^{2+}) + c[\text{Pb}(\text{OH})^+] < 2 \times 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c(\text{ClO}_4^-) < 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{ClO}_4^-)$, C 正确; $\text{pH} = 8$ 时, 含 Pb 物种主要以 $\text{PbCO}_3(\text{s})$ 形式存在, 溶解 PbCO_3 有两种方式: 将其转化为 Pb^{2+} 或 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, 即使 $\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ 正向移动, 或使 $\text{PbCO}_3 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 正向移动, 若由 HCO_3^- 电离提供 CO_3^{2-} , 同时电离出的 H^+ 会降低溶液 pH, 与 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 存在时需要较高的 pH 矛盾, D 错误。

大题突破 2 化学工艺流程题

分点突破

【典例 1】 (1) 1:1 (2) 热浸 (3) 将过量的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (4) C

解析: (1) “热浸”时, Fe^{3+} 将 PbS 和 Ag_2S 中 -2 价的硫氧化为单质硫, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , 在这个过程中 Pb 和 Ag 的化合价保持不变, 等物质的量的 PbS 和 Ag_2S 中, S^{2-} 的物质的量相等, 所以溶解等物质的量的 PbS 和 Ag_2S 时, 消耗 Fe^{3+} 的物质的量相等, 比值为 1:1。(2) “过滤 II”得到的 PbCl_2 沉淀反复用饱和食盐水热溶, 会转化为 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, 电解 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 溶液制备金属 Pb, Pb 在阴极产生, 阳极 Cl^- 放电产生 Cl_2 , 尾液为含 FeCl_2 的食盐水, FeCl_2 吸收 Cl_2 后转化为 FeCl_3 , 可以在热浸中循环使用。(3) “过滤 II”所得的滤液中有过量的未反应的 Fe^{3+} , 根据还原之后可以得到含硫滤渣, “还原”中加入铅精矿的目的是将过量的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 。(4) “置换”中加入试剂 X 可以得到富银铅泥, 为了防止引入其他杂质, 则试剂 X 应为 Pb, 发生的反应为 $\text{Pb} + 2[\text{AgCl}_2]^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + [\text{PbCl}_4]^{2-}$ 。

【典例 2】 $2.8 \times 10^{-9} \text{ Al}^{3+}$

解析: 溶液 $\text{pH} = 4$, 即 $c(\text{OH}^-) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 2.8 \times 10^{-39}$, 可得 $c(\text{Fe}^{3+}) = 2.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同理, $\text{pH} \approx 7$, $c(\text{OH}^-) \approx 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{Al}^{3+}) = 1.3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al^{3+} 被除去, $c(\text{Ni}^{2+}) = 5.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ni^{2+} 未被除去。

【典例 3】 (1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (2) 将 Ca^{2+} 转化成 CaCO_3 沉淀除去, 同时不引入新杂质 (3) 蒸发浓缩 趁热过滤

解析: (1) 浓缩卤水中含有 Mg^{2+} , 当加入石灰乳后, 转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 所以沉淀 1 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。(2) 滤液 1 中含有 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} , 结合已知条件: LiOH 的溶解度和某些化合物的溶度积常数, 可推测, 加入 Li_2CO_3 的目的是将 Ca^{2+} 转化成 CaCO_3 沉淀除去, 同时不引入新杂质。(3) 由 Li_2CO_3 的溶解度曲线可知, 温度升高, Li_2CO_3 的溶解度降低, 即在高温时, 溶解度小, 有利于析出 Li_2CO_3 , 所以为提高 Li_2CO_3 的析出量和纯度, 需要在较高温度下析出并过滤得到沉淀, 即“操作 A”依次为蒸发浓缩、趁热过滤、洗涤。

【高考真题体验】

1. (1) 使固体和酸充分接触加快反应速率 (2) $\text{CoO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (3) 1.6×10^{-4} 不能
(4) 4.0 mol (5) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (6) $2\text{Co}^{2+} + \text{ClO}^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Cl}^- + 4\text{H}^+$ (7) 用 NaOH 调节滤液 pH 为 8.2~12, 使锌沉淀完全并过滤、洗涤、干燥

解析: (1) “酸浸”时磨碎废渣, 能够增大反应物与稀硫酸的接触面积, 加快“酸浸”速率。(2) CoO 溶于稀硫酸发生反应的化学方程式为 $\text{CoO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。(3) 由题给信息可知, 此时 $c(\text{Zn}^{2+}) \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})}{c(\text{Zn}^{2+})} \geq 2.5 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{Co}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CoS})}{c(\text{S}^{2-})} \leq 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Co^{2+} 开始沉淀, 故不能实现 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的完全分离。(4) 根据题给条件及氧化还原反应规律, “沉锰”步骤中发生反应的离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$, 则生成 1.0 mol MnO_2 时, 产生 4.0 mol H^+ 。(5) 由已知信息②可知, 溶液 pH=4 时, Fe^{3+} 全部转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。(6) “沉钴”时, Co^{2+} 与 ClO^- 反应转化为 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 与 Cl^- , 该反应的离子方程式为 $2\text{Co}^{2+} + \text{ClO}^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Cl}^- + 4\text{H}^+$ 。(7) 由已知信息②可知, Zn^{2+} 在 pH 为 8.2~12 时以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀形式析出, 故回收 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 时应调 pH≈8.2~12, 再过滤分离。

2. (1) Zn (2) 氨水 (3) $3\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{MnO}_4^{-(\text{aq})} + (5n+2)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$ 或不含结晶水形式 0.75 (4) K_2SO_4 钾肥或其他合理用途 (5) 3.1×10^4

解析: 锰锌铁氧体经过氨浸后, 分离得到的溶液 B 经煮沸得到氢氧化锌, 则氨浸的作用是将锌元素转移到溶液 B 中, 将分离得到的固体 A 溶于硫酸, 得到含锰、铁元素的溶液; 沉锰过程中, KMnO_4 与 Mn^{2+} 发生归中反应生成 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 由于加入铁粉还原, 则溶液 C 主要含 Fe^{3+} , 铁粉将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 加入 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉铁, 将 Fe^{2+} 转化为 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。(1) 氨浸的作用是将 Zn 元素有效转移到水溶液中。(2) 溶液 B 含有配合物, 煮沸溶液 B 后生成氢氧化锌沉淀, 产生混合气体, 经冷凝后的溶液可循环利用于氨浸, 则生成的混合气体中含有氨气和水蒸气, 冷凝后的溶液为氨水。(3) 根据沉锰前后物质可知, 沉锰反应的离子方程式为 $3\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{MnO}_4^{-(\text{aq})} + (5n+2)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$ (便于后续计算) 或不含结晶水; 由离子方程式可知, 消耗了 2.0 mol KMnO_4 , 则锰锌铁氧体中 $n(\text{Mn}^{2+}) = 3.0 \text{ mol}$, $n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{ZnO}) = \frac{81 \text{ g}}{81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.0 \text{ mol}$, 由锰锌铁氧体化学式可知, $n(\text{Mn}) : n(\text{Zn}) = x : (1-y) = 3 : 1$, 化合价代数和为 0, 则 $2x + 2 - 2y + 6 = 8$, 解得 $x = 0.75$ 。(4)

用硫酸溶解固体 A 后, 溶液中存在大量 SO_4^{2-} , 选择 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 可以从滤液中回收有价值的 K_2SO_4 , 该钾盐在种植业中可用作钾肥。(5) 平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = \frac{7.1 \times 10^{-5}}{2.3 \times 10^{-9}} \approx 3.1 \times 10^4$ 。

3. (1) +5 CO_2 (2) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (3) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- + \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \xrightarrow{65 \sim 70^\circ \text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{VO}_3^-$ 提高溶液中 HCO_3^- 浓度, 促使偏钒酸钙转化为碳酸钙, 释放 VO_3^- 离子交换 (4) NaCl

解析: 石煤和苛化泥通入空气进行焙烧, 反应生成 NaVO_3 、 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 、 $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ 、 CaO 和 CO_2 等, 水浸可分离焙烧后的可溶性物质 (如 NaVO_3) 和不溶性物质 [$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ 等], 过滤后滤液

进行离子交换、洗脱，用于富集和提纯 VO_3^- ，加入 NH_4Cl 溶液沉钒，生成 NH_4VO_3 ，经一系列处理后得到 V_2O_5 ；滤渣①在 $\text{pH} \approx 8$ ， $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 的条件下加入 3% NH_4HCO_3 溶液进行盐浸，滤渣①中含有钒元素，通过盐浸，使滤渣①中的钒元素进入滤液①中，再将滤液①回流到离子交换工序，进行 VO_3^- 的富集。（1）焙烧生成的偏钒酸盐中钒的化合价为 +5 价； CaCO_3 高温分解，产生的气体①为 CO_2 。（2）由已知信息可知，高温下，苛化泥的主要成分与 Al_2O_3 反应生成 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 和 $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ ， $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 溶于水， $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ 难溶于水，所以滤液中杂质的主要成分是 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 。（3）在弱碱性环境下， $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 与 HCO_3^- 、 OH^- 反应生成 CaCO_3 、 VO_3^- 和 H_2O ，离子方程式为 $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- + \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \xrightarrow{65 \sim 70^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{VO}_3^-$ ； CO_2 加压导入盐浸工序可提高浸出率，是因为 CO_2 加压后可提高溶液中 HCO_3^- 浓度，促使 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 转化为 CaCO_3 ，释放 VO_3^- ；滤液①中含有 VO_3^- 、 NH_4^+ 等，且浓度较低，若要利用其中的钒元素，需要通过离子交换进行分离、富集，故滤液①应进入离子交换工序。（4）由离子交换工序中树脂的组成可知，洗脱液中应含有 Cl^- ，考虑到水浸所得溶液中含有 Na^+ ，故洗脱液的主要成分应为 NaCl 。

第 32 讲 物质制备类综合实验

考点一

关键能力培养

1. (1) $\text{h} \rightarrow \text{i} \rightarrow \text{f} \rightarrow \text{g} \rightarrow \text{b} \rightarrow \text{c} \rightarrow \text{j}(\text{k}) \rightarrow \text{k}(\text{j})$

(2) 检查装置气密性

(3) $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \xrightarrow{\Delta} \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

(4) 吸收未反应的氯气，防止污染空气，同时吸收空气中的水蒸气，防止其进入装置 F 使二氯化二硫水解

(5) 金黄色液体 ①

(6) 90%

解析：由实验装置图可知，装置 A 中二氧化锰与浓盐酸共热反应制备氯气，浓盐酸具有挥发性，制得的氯气中混有氯化氢和水蒸气，装置 E 中盛有的饱和食盐水用于除去氯化氢气体，装置 D 中盛有的浓硫酸用于干燥氯气，装置 B 中氯气与硫黄共热反应制备二氯化二硫，装置 F 用于冷凝收集二氯化二硫，装置 C 中盛有的碱石灰用于吸收未反应的氯气，防止污染空气，同时吸收空气中的水蒸气，防止其进入装置 F 使二氯化二硫水解，则装置的连接顺序为 AEDBFC，接口的连接顺序为 $\text{a} \rightarrow \text{h} \rightarrow \text{i} \rightarrow \text{f} \rightarrow \text{g} \rightarrow \text{b} \rightarrow \text{c} \rightarrow \text{j}(\text{k}) \rightarrow \text{k}(\text{j}) \rightarrow \text{d}$ 。（1）装置的连接顺序为 AEDBFC，接口的连接顺序为 $\text{a} \rightarrow \text{h} \rightarrow \text{i} \rightarrow \text{f} \rightarrow \text{g} \rightarrow \text{b} \rightarrow \text{c} \rightarrow \text{j}(\text{k}) \rightarrow \text{k}(\text{j}) \rightarrow \text{d}$ 。（2）该反应涉及气体的制备与反应，所以为防止实验时气体逸出导致实验失败，组装仪器后，应先检查装置气密性，再加入试剂。（3）由分析可知，装置 A 中二氧化锰与浓盐酸共热反应制备氯气，反应的离子方程式为 $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \xrightarrow{\Delta} \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。（4）装置 C 中盛有的碱石灰用于吸收未反应的氯气，防止污染空气，同时吸收空气中的水蒸气，防止其进入装置 F 使二氯化二硫水解。（5）观察到装置 F 中出现金黄色液体生成时，可证明有二氯化二硫生成；①调节 A 中分液漏斗活塞，控制液体滴加速度，控制氯气的生成速率，可以减少 SCl_2 的生成，正确；②不时打开 K_1 通入适量氮气，不能降低氯气的生成速率，不能减少 SCl_2 的生成，错误；③二氯化二硫的热稳定性较差，升高装置 B 的加热温度，二氯化二硫会分解，会降低二氯化二硫的产率，错误。（6）由题意可得如下转化关系式： $2\text{S}_2\text{Cl}_2 \sim \text{SO}_2 \sim \text{BaSO}_4$ ，实验得到 2.33 g 硫酸钡沉淀，则二氯化二硫的质量分数为 $\frac{\frac{2.33 \text{ g}}{233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 \times 135 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{3.0 \text{ g}} \times 100\% = 90\%$ 。

2. (1) 加热管式炉至一定温度 $\text{FeS} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{Fe}^{2+}$

(2) 测量装置内压强, 防止压力过大, 超压时可作为安全阀 CaCl_2 (或 P_2O_5) 排尽装置内残留的 H_2S 蒸馏

(3) $\frac{0.032V}{m}\%$ BD

解析: (1) 先用氩气排出装置内的空气, 待 WO_3 加热后再通入 H_2S 气体, WO_3 和 H_2S 在加热条件下发生反应 $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{WS}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ 生成 WS_2 , 所以操作 (ii) 为加热管式炉至一定温度; A 中 FeS 与稀硫酸反应生成 FeSO_4 和 H_2S , 发生反应的离子方程式为 $\text{FeS} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{Fe}^{2+}$ 。(2) C 为 U 形水柱压力计, 装置内压力增大时, 右侧液面降低, 其作用是测量装置内压强, 防止压力过大, 超压时可作为安全阀。D 中盛装的试剂为干燥剂, H_2S 是酸性气体, 所以 D 中的干燥剂可以为 CaCl_2 或 P_2O_5 。 H_2S 有毒, 反应结束后应继续通一段时间氩气, 主要目的是排尽装置内残留的 H_2S , 防止污染; WS_2 、S 的沸点不同, 从产物中分离得到 S 的操作是蒸馏。(3) 根据反应过程建立关系式: $\text{S} \sim \text{SO}_2 \sim \text{I}_2$, $n(\text{S}) = n(\text{I}_2) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V \times 10^{-3} \text{ L} = V \times 10^{-5} \text{ mol}$; 产品中游离硫的质量分数 $w = \frac{V \times 10^{-5} \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{0.032V}{m}\%$ 。用快速滤纸过滤时消耗时间过长, 不影响 S 的物质的量, w 测量值无影响, 不选 A; 过滤时没有洗涤锥形瓶, 会导致 S 的物质的量偏小, 生成二氧化硫的物质的量偏小, 消耗碘标准液体积偏小, w 测量值偏小, 选 B; 管式炉中通 O_2 燃烧时 O_2 过量, S 能完全燃烧, 对测定结果无影响, 不选 C; 量取碘标准吸收液结束时, 发现滴定管尖嘴内有气泡, 则消耗碘标准液体积偏小, w 测量值偏小, 选 D。

考点二

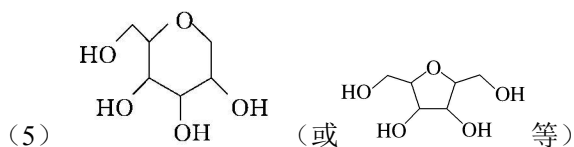
关键能力培养

1. (1) 较强的分子间氢键

(2) acb

(3) 分水器内的液体高度不再增加时

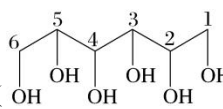
(4) 降低 130°C 时, 盐酸极易挥发, 且盐酸没有吸水性, 催化效率降低

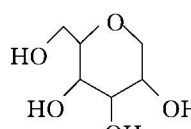
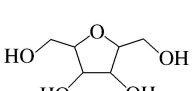


(6) 重结晶

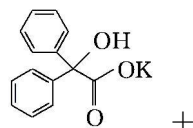
(7) $\frac{m}{182} \times 84\% \times 96\% \times 146$

解析: (1) 山梨醇的分子结构中含有多个羟基, 其分子间可以形成氢键, 导致熔、沸点较高。(2) 开始制备异山梨醇时的操作为先打开连接冷凝管的水管, 通水, 再升高温度至 130°C 使山梨醇熔化为液体, 然后逐渐加入浓硫酸, 发生成环反应。(3) 分水器收集到液态的异山梨醇和 H_2O , 当分水器内的液体高度不再增加时, 说明反应基本完成。(4) 盐酸属于挥发性酸, 加热以后, 容易挥发, 并且盐酸没有吸水性, 导致产率下降。(5) 根据题意, 山

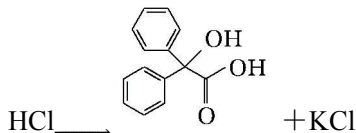
梨醇 () 上的 1, 4 号碳原子上的羟基脱水, 形成 1, 4-脱水山梨醇。若 1, 5 号碳原子上的羟基

脱水, 则生成 ; 若 2, 5 号碳原子上的羟基脱水, 则生成 , 以此类推。(6) 提纯产物的实验方法是重结晶。(7) 根据转化关系可知, 三种有机物在反应中的物质的量之比为 $1:1:1$, $n(\text{山梨醇})$

$=\frac{m}{182}$ mol, 第一步转化率为 84%, 则生成 1, 4-脱水山梨醇 ($\frac{m}{182} \times 84\%$) mol, 第二步转化率为 96%, 则生成异山梨醇 ($\frac{m}{182} \times 84\% \times 96\%$) mol, 所以最终生成异山梨醇质量为 ($\frac{m}{182} \times 84\% \times 96\% \times 146$) g。



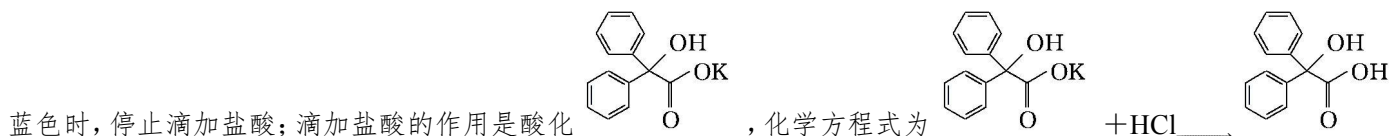
2. (1) A (2) 防止暴沸 (3) 吸附少量胶状物 (未反应的二苯乙二酮) (4) 蓝色



(5) 取最后一次洗涤后的滤液, 向滤液中滴加几滴硝酸酸化的硝酸银溶液, 如果没有白色沉淀生成, 则说明产品已经洗涤干净 (6) A (7) $\frac{0.46 \text{ g}}{\frac{1.05 \text{ g}}{210 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 100\%$

(8) 搅拌 (或延长反应时间)

解析: (1) 根据所取溶液的体积, 尽量选用能一次量取的最小规格的量筒, 步骤 I 中需量取 2.6 mL 水和 4.0 mL 95% 乙醇, 则最适宜规格为 5 mL 的量筒, 选 A。 (2) 圆底烧瓶中加沸石的作用是防止加热时液体暴沸。 (3) 步骤 II 中调节 pH 后产生少量胶状物 (未反应的二苯乙二酮) 浮于液面, 加入活性炭, 搅拌可吸附少量的胶状物 (未反应的二苯乙二酮)。 (4) 由刚果红试纸变色范围可知, 当 $\text{pH} < 3.0$ 时刚果红试纸会变成蓝色, 则当刚果红试纸变成



蓝色时, 停止滴加盐酸; 滴加盐酸的作用是酸化 + KCl。 (5) 粗产品中可能含有 KCl, 则检验方法为: 取最后一次洗涤后的滤液, 向滤液中滴加几滴硝酸酸化的硝酸银溶液, 如果没有白色沉淀生成, 则说明产品已经洗涤干净。 (6) 与酒精灯相比, 水浴加热的温度控制相对容易且稳定, 加热均匀, 更便于控制温度, A 错误; 步骤 IV 将粗产品加热水溶解, 冷却结晶, 过滤、冰水洗涤、干燥, 这种操作为重结晶, B 正确; 纯物质的熔点是固定的, 如果化合物中含有杂质, 其熔点通常会发生变化, 若二苯乙醇酸的熔点在 150°C 左右, 则二苯乙醇酸较纯, C 正确。 (7) $n(\text{二苯乙醇酸}) = n(\text{二苯乙二酮}) = \frac{1.05 \text{ g}}{210 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}, m$

理论 (二苯乙醇酸) $= \frac{1.05 \text{ g}}{210 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则二苯乙醇酸的产率 $= \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\% = \frac{0.46 \text{ g}}{\frac{1.05 \text{ g}}{210 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 100\% =$

$\frac{0.46 \text{ g} \times 210 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.05 \text{ g} \times 228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 100\%$ 。 (8) 适当的搅拌速度可以确保反应物充分混合, 提高反应效率, 提高产率; 延长反应时间可以使反应更充分。

【高考真题体验】

1. (1) D (2) 球形冷凝管

(3) 溶液蓝色褪去变为无色

(4) 排出装置内空气, 防止制备的产品被氧化

(5) 冷却过程中降低 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 在水中的溶解度

(6) C (7) 81.2%

解析: 将 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Cu 粉以及乙腈 (CH_3CN) 加入两颈烧瓶中, 经水浴加热并回流进行充分反应, 反应结束后过滤除去未反应完全的 Cu, 然后利用乙腈的挥发性进行蒸馏除去乙腈, 将剩余溶液进行冷却结晶分离出 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 。 (1) A 中图标表示需佩戴护目镜, B 中图标表示当心火灾, C 中图标表示注意烫伤, D 中图

标表示排风，E 中图标表示必须洗手。(2) 装置 I 中仪器 M 的名称为球形冷凝管。(3) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在乙腈中为蓝色， $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 在乙腈中为无色，因此装置 I 中反应完全的现象是溶液蓝色褪去变为无色，可证明 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 已充分反应完全。(4) 由于制备的 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 中 Cu 元素为 +1 价，具有较强的还原性，容易被空气中氧气氧化，因此装置 I 和 II 中 N_2 气球的作用是排出装置内空气，防止制备的产品被氧化。(5) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 为离子化合物，具有强极性，在水中溶解度较大，在温度较高的环境下蒸馏难以分离，若直接将水蒸干难以获得晶体状固体，因此需先蒸馏至接近饱和，再经步骤 d 冷却结晶，从而获得晶体。(6) 为了使母液中的 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 结晶，乙腈为强极性溶剂，可向母液中加入极性较小或非极性溶剂，水和乙醇为极性溶剂，乙醚为非极性溶剂，因此可选用的溶剂为乙醚。(7) $3.71 \text{ g } \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 $\frac{3.71 \text{ g}}{371 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$ ，理论制得 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 的质量为 $0.01 \text{ mol} \times 2 \times 327.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.55 \text{ g}$ ，总收率为 $\frac{5.32 \text{ g}}{6.55 \text{ g}} \times 100\% \approx 81.2\%$ 。

2. (1) 催化剂 副产物少，无有毒气体 SO_2 产生（答出一条即可） (2) 促使反应正向进行，提高乙酸乙酯的产率 (3) AD (4) 分液漏斗 (5) 73.5% (6) 90

解析：(1) 乙酸和乙醇能在浓硫酸催化和加热条件下发生酯化反应生成乙酸乙酯和水，该实验中用 NaHSO_4 代替浓硫酸起催化剂作用。浓硫酸具有脱水性、强氧化性，可与乙醇反应生成乙醚、乙烯、 SO_2 等副产物，用 NaHSO_4 代替浓硫酸，可减少副产物的生成。(2) 变色硅胶吸水，除指示反应进程外，还可使酯化反应正向进行，提高乙酸乙酯的产率。(3) 变色硅胶在小孔板上方，无需分离，A 项正确；平衡常数只与温度有关，B 项错误；变色硅胶没有加入溶液中，不能防止暴沸，C 项错误；根据反应液由蓝色变为紫色、变色硅胶由蓝色变为粉红色，知变色硅胶与甲基紫不接触才不影响甲基紫指示反应进程，D 项正确。(4) 分离和洗涤有机相均需用到的仪器为分液漏斗。(5) 由于乙醇过量，故根据乙酸的量计算乙酸乙酯的理论产量为 $100 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.8 \text{ g}$ ，则乙酸乙酯的产率为 $\frac{6.60 \text{ g} \times 98.0\%}{8.8 \text{ g}} \times 100\% = 73.5\%$ 。(6) 若改用 $\text{C}_2\text{H}_5^{18}\text{OH}$ 作为反应物进行反应，根据“酸脱羟基醇脱氢”知，生成的乙酸乙酯为 $\text{CH}_3\text{CO}^{18}\text{OC}_2\text{H}_5$ ，其相对分子质量为 90，则质谱检测目标产物分子离子峰的质荷比数值为 90。

第 33 讲 定量测定类实验

关键能力培养

1. (1) $(m_3 + m_1 - 2m_2)$

(2) $\frac{cVM}{120(m_3 + m_1 - 2m_2)}\%$ 不变 偏大

解析：(1) 称量时加入足量的 CS_2 ，盖紧称重为 $m_1 \text{ g}$ ，由于 CS_2 易挥发，开盖时要挥发出来，称量的质量要减少，开盖并计时 1 分钟，盖紧称重为 $m_2 \text{ g}$ ，则挥发出的 CS_2 的质量为 $(m_1 - m_2) \text{ g}$ ，再开盖加入待测样品并计时 1 分钟，又挥发 $(m_1 - m_2) \text{ g}$ 的 CS_2 ，盖紧称重为 $m_3 \text{ g}$ ，则样品质量为 $m_3 \text{ g} + 2(m_1 - m_2) \text{ g} - m_1 \text{ g} = (m_3 + m_1 - 2m_2) \text{ g}$ 。

(2) 滴定时，根据关系式： $\text{WO}_4^{2-} \sim 2\text{IO}_3^- \sim 6\text{I}_2 \sim 12\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，样品中 $n(\text{WCl}_6) = n(\text{WO}_4^{2-}) = \frac{1}{12}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{1}{12}cV \times 10^{-3} \text{ mol}$ ， $m(\text{WCl}_6) = \frac{1}{12}cV \times 10^{-3} \text{ mol} \times M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{cVM}{12000} \text{ g}$ ，则样品中 WCl_6 的质量分数为 $\frac{\frac{cVM}{12000} \text{ g}}{(m_3 + m_1 - 2m_2) \text{ g}} \times 100\% = \frac{cVM}{120(m_3 + m_1 - 2m_2)}\%$ ；根据测定原理，称量时，若加入待测样品后，开盖时间超过 1 分钟，挥发的 CS_2 的质量增大， m_3 偏小，但 WCl_6 的质量不变，则滴定时消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积将不变，样品中 WCl_6 质量分数的测定值将偏大。

2. (1) 当滴入最后半滴标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液， CCl_4 层液体由紫红色突变到无色，且 30 s 不恢复 (2) 溶液中 Cl_2O 和 Cl_2 的物质的量分别为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、 $5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ， $\frac{n(\text{Cl}_2\text{O})}{n(\text{Cl}_2)} = 200 > 99$ ，制备的 Cl_2O 浓溶液符合要求

解析：（1）溶有 I_2 的 CCl_4 溶液呈紫红色，用标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定 I_2 过程中，当 I_2 恰好反应完全时， CCl_4 层溶液呈无色，因此滴定 I_2 到达终点的实验现象是当滴入最后半滴标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液， CCl_4 层液体由紫红色突变到无色，且 30 s 不恢复。（2）由 $2I^- + Cl_2 \rightleftharpoons I_2 + 2Cl^-$ 、 $4I^- + Cl_2O + 2H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + H_2O + 2Cl^-$ 、 $2I^- + HClO + H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O + Cl^-$ （ $HClO$ 为 Cl_2O 与 H_2O 反应的产物）可得关系式： $Cl_2O \sim 2H^+ \sim 2I_2$ ，由实验数据可知 Cl_2O 和 $HClO$ 共消耗 $n(H^+) = 2 \times (2.505 \times 10^{-3} \text{ mol} - 1.505 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，生成 I_2 的物质的量为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，则高纯度 Cl_2O 浓溶液中 $n(Cl_2O) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，加入过量 KI 溶液共生成 I_2 的物质的量为 $2.005 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，因此 Cl_2 与 I^- 反应生成 I_2 的物质的量为 $2.005 \times 10^{-3} \text{ mol} - 2 \times 10^{-3} \text{ mol} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ，由此可知高纯度 Cl_2O 浓溶液中 $n(Cl_2) = 5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ，所以高纯度 Cl_2O 浓溶液中 $\frac{n(Cl_2O)}{n(Cl_2)} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{5 \times 10^{-6} \text{ mol}} = 200 > 99$ ，则所制备的高纯度 Cl_2O 浓溶液符合要求。

3. （1）①三颈烧瓶 ②恒压滴液漏斗 （2）先用大量的水冲洗，然后涂上 1% 硼酸溶液以减轻对皮肤的腐蚀 （3）将混合溶液中的碳酸氢钠完全转化为碳酸钠 保证碳酸根离子沉淀完全 （4）便于控制温度，且受热均匀 （5）将锥形瓶内壁与管口接触，使液滴流出，然后使用洗瓶冲洗锥形瓶内壁，并摇晃锥形瓶 （6） $\frac{c_1 V_1 - 10c_2 V_2}{100}$

解析：本题是一道含量测定类的实验题，先用 $NaOH$ 溶液将碳酸氢钠完全转化为碳酸钠，再根据滴定实验的有关操作并结合 $EDTA$ 与 Ca^{2+} 按物质的量之比 1:1 反应进行计算解题。

（1）由图可知，仪器①的名称是三颈烧瓶；②的名称是恒压滴液漏斗。（2） $NaOH$ 溶液有腐蚀性，会腐蚀皮肤，若不慎将 $NaOH$ 溶液沾到皮肤上，应先用大量的水冲洗，然后涂上 1% 硼酸溶液以减轻对皮肤的腐蚀。（3）在搅拌下滴加 $NaOH$ 溶液，调 pH 至 11，可以将混合溶液中的碳酸氢钠完全转化为碳酸钠；加入过量的 $CaCl_2$ 溶液可以保证碳酸根离子沉淀完全。（4）本实验所需温度低于 $100^\circ C$ ，可以采用水浴加热，水浴加热的优点是便于控制温度，且受热均匀。（5）使滴定管尖嘴处悬垂的半滴标准溶液加入到锥形瓶中的操作是：将锥形瓶内壁与管口接触，使液滴流出，然后使用洗瓶冲洗锥形瓶内壁，并摇晃锥形瓶。（6）消耗 $EDTA$ 溶液的平均体积为 $V_2 \text{ mL}$ ，则配制的溶液中含有钙离子的物质的量为 $\frac{250}{25.00} \times c_2 \cdot V_2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，所以 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 混合溶液中， CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的总浓度 $c_{\text{总}} = \frac{c_1 \cdot V_1 \times 10^{-3} - 10c_2 \cdot V_2 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot L^{-1} = \frac{c_1 V_1 - 10c_2 V_2}{100} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。

4. （1）直形冷凝管 （2） $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3$ ，溶液中仍有溶解的氧气，导致氢氧化亚铁被氧化 （3）偏大 （4）滴入最后半滴 $NaOH$ 标准溶液，溶液由无色变为浅红色，且半分钟不褪色 （5）取少量上层清液继续滴加 $BaCl_2$ 溶液，若没有沉淀生成，则说明 $BaCl_2$ 已经过量 （6）在漏斗中加蒸馏水至恰好没过沉淀，待水流下后再重复 3~4 次此操作 2 （7） $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$

解析：实验 I：加热后三颈烧瓶中发生如下反应： $NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{\Delta} NH_3 \uparrow + H_2O$ ，生成的 NH_3 冷却后进入吸收装置并发生反应： $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ ，反应结束后用 $NaOH$ 溶液滴定多余的 H_2SO_4 ，进而求得与 NH_3 反应的 H_2SO_4 的量，结合反应的化学方程式，根据 N 原子守恒，计算出样品中 NH_4^+ 的含量。实验 II：加入过量 $BaCl_2$ 溶液使硫酸根离子完全沉淀，通过沉淀的质量计算出样品中硫酸根离子的含量，进而确定 X 的化学式。（1）仪器 A 的名称为直形冷凝管。（2） Fe^{2+} 具有还原性，易被氧化，实验结束后，三颈烧瓶中仍观察到有红褐色沉淀生成，说明溶液中溶解有氧气，结合反应的化学方程式可得原因为 $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3$ ，溶液中仍有溶解的氧气，导致氢氧化亚铁被氧化。（3）步骤④中，滴定结束时碱式滴定管尖端有气泡，测得消耗 $NaOH$ 标准液的体积偏小，则所测得的 $n(NH_4^+)$ 的值将偏大。（4）滴定终点时， $NaOH$ 稍微过量，如选用酚酞作指示剂，滴定终点的现象为滴入最后半滴 $NaOH$ 标准溶液，溶液由无色变为浅红色，且半分钟不褪色。（5）判断 $BaCl_2$ 是否过量，可以取少量上

层清液继续滴加 BaCl_2 溶液, 若没有沉淀生成, 则说明 BaCl_2 已经过量。(6) 步骤②中洗涤沉淀的实验操作为在漏斗中加蒸馏水至恰好没过沉淀, 待水流下后再重复 3~4 次此操作; 步骤④中灼烧沉淀至恒重过程至少称重 2 次, 两次称重的差异不超过 0.30 mg。(7) 与 NaOH 反应的硫酸的物质的量为 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}n(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} \times 0.120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.025 \text{ L} = 0.0015 \text{ mol}$; 与氨气反应的硫酸的物质的量为 $0.05 \text{ L} \times 3.0300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.0015 \text{ mol} = 0.15 \text{ mol}$, 则氨气的物质的量 $n(\text{NH}_3) = 0.3 \text{ mol}$; 58.80 g 晶体 X 于烧杯中, 加水溶解, 边搅拌边加入过量的 BaCl_2 溶液, 得到硫酸钡沉淀 69.90 g, 则 $n(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{69.9 \text{ g}}{233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.3 \text{ mol}$, 根据电荷守恒, 得出 $n(\text{Fe}^{2+}) = \frac{0.3 \text{ mol} \times 2 - 0.3 \text{ mol}}{2} = 0.15 \text{ mol}$, 结晶水的物质的量 $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{58.80 \text{ g} - 0.3 \text{ mol} \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.15 \text{ mol} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.3 \text{ mol} \times 96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.9 \text{ mol}$, 则 $x:y:z = 0.15 \text{ mol} : 0.15 \text{ mol} : 0.9 \text{ mol} = 1:1:6$, 所以晶体 X 的化学式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

【高考真题体验】

1. (1) 恒压滴液漏斗

(2) 防止二氧化硫脲水解、防止过氧化氢分解

(3) $(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{低于 } 10^\circ\text{C}]{\text{pH} < 6} (\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(4) +2 S

(5) 二氧化硫脲难溶于乙醇, 可减少二氧化硫脲的溶解损失

(6) $\frac{bV}{47.6m} \%$ 亚铁离子被空气中氧气氧化

解析: (1) 由题图知仪器 a 的名称是恒压滴液漏斗。(2) 已知二氧化硫脲在受热或碱性条件下易水解, 且过氧化氢不稳定, 受热易分解, 故 I 中控制“温度低于 10°C 和 $\text{pH} < 6$ ”的目的是防止二氧化硫脲水解、防止过氧化氢分解。(3) 硫脲和水溶解冷却至 5°C 后, 滴入 H_2O_2 溶液, 控制温度低于 10°C 和 $\text{pH} < 6$ 进行反应生成二氧化硫脲,

结合质量守恒, 反应还会生成水, 反应为 $(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{低于 } 10^\circ\text{C}]{\text{pH} < 6} (\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。(4) 二氧化硫脲水解: $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{SO}_2$, 生成 H_2SO_2 , 则反应中元素化合价没有改变, $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ 中硫化合价为 +2, 则 H_2SO_2 中 S 的化合价为 +2。TD 具有还原性, I 的反应中因条件控制不当生成了 H_2SO_2 , 最终导致 TD 中出现黄色杂质, 该杂质是 TD 还原硫元素转化生成的硫单质。(5) 二氧化硫脲可溶于水, 难溶于乙醇, 故 I 中“洗涤”选用乙醇。(6) 清液中 Fe^{2+} 浓度为 $b \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 Fe^{2+} 的质量为 $b \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \times V \times 10^{-3} \text{ L} = bV \times 10^{-3} \text{ mg} = bV \times 10^{-6} \text{ g}$, 那么 Fe_2O_3 的去除率为 $\frac{\frac{bV \times 10^{-6} \text{ g}}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{2} \times 160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{mg \times 0.68\%} \times 100\% = \frac{bV}{47.6m} \%$; 亚铁离子具有还原性, II 中“静置”时间过长, 导致脱色效果降低的原因是亚铁离子被空气中氧气氧化。

2. (1) AD (2) 浓硫酸 防止倒吸 (3) 当加入最后半滴 KIO_3 碱性标准溶液后, 溶液由无色突变为蓝色且 30 s 内不变色 $\frac{19.200V}{a} \%$

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

解析: (1) 配制 1 000 mL KIO_3 碱性标准溶液 (稀释了 50 倍后 KIO_3 的浓度为 $0.0020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 需要用碱式滴定管或移液管量取 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KIO}_3$ 的碱性溶液, 需要用一定精确度的天平称量一定质量的 KI 固体, 在烧杯中溶解 KI 固体, 并用玻璃棒搅拌, 需要用 1 000 mL 容量瓶配制标准溶液, 并用胶头滴管定容, 因此, 必须用到的仪器是 A、D。(2) 装置 B 和 C 的作用是充分干燥 O_2 , 浓硫酸具有吸水性, 因此 B 中的试剂为浓硫酸。装置 F 中磨砂浮子可起到防止倒吸的作用, 因为磨砂浮子的密度小于水, 若球泡内水面上升, 磨砂浮子也随之上升,

可以将导气管的出气口堵塞上，从而防止倒吸。(3) 该滴定实验是利用过量的半滴标准溶液来指示滴定终点的，因此，达到终点的现象是当加入最后半滴 KIO_3 碱性标准溶液后，溶液由无色突变为蓝色且 30 s 内不变色；由 S 元素守恒及 $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ 、 $\text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 6\text{HCl} = 3\text{I}_2 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ 可得关系式： $3\text{S} \sim 3\text{SO}_2 \sim 3\text{I}_2 \sim \text{KIO}_3$ ，若滴定消耗 KIO_3 碱性标准溶液 V mL，则 $n(\text{KIO}_3) = V \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.0020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0000 \times 10^{-6} V \text{ mol}$ ， $n(\text{S}) = 3n(\text{KIO}_3) = 3 \times 2.0000 \times 10^{-6} V \text{ mol} = 6.0000 \times 10^{-6} V \text{ mol}$ ，样品中硫的质量分数是

$$\frac{6.0000 \times 10^{-6} V \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{a \times 10^{-3} \text{ g}} \times 100\% = \frac{19.200V}{a}\%$$

(4) 钢铁中硫元素燃烧生成 SO_2 ，若装置 D 中瓷舟未加盖，燃烧时产生粉尘促进 SO_3 的生成，说明该过程中粉尘作催化剂；若装置 E 冷却气体不充分，则通入 F 的气体温度过高，可能导致部分 I_2 升华，消耗的 KIO_3 碱性标准溶液更多，从而可能导致测定结果偏大；若滴定过程中，有少量 IO_3^- 不经 I_2 直接将 SO_2 氧化成 H_2SO_4 ，从电子转移守恒的角度分析， IO_3^- 得到 $6e^-$ 被还原为 I^- ，仍能得到关系式： $3\text{S} \sim 3\text{SO}_2 \sim \text{KIO}_3$ ，测定结果不变。

第 34 讲 实验方案设计与评价

考点一

关键能力培养

1. B 铁和稀硫酸反应产生硫酸亚铁和氢气，有气泡产生，铁在浓硫酸中钝化，无法观察到气泡，因此不能达到实验目的，A 不符合题意；淀粉溶液在稀硫酸中加热发生水解反应，冷却以后加入氢氧化钠溶液中和硫酸，使溶液呈碱性，再加入新制的氢氧化铜，可观察到砖红色沉淀，说明水解有还原糖生成，B 符合题意；次氯酸钠具有强氧化性，可使 pH 试纸褪色，不能用 pH 试纸测定其 pH，C 不符合题意；若只有铁离子没有亚铁离子，最后溶液也呈红色，应先加硫氰化钾溶液观察到无明显变化，再加新制氯水，观察到溶液呈红色，可证明有亚铁离子，D 不符合题意。

2. D 在绝热恒容容器中发生某储氢反应： $\text{MH}_x(\text{s}) + y\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MH}_{x+2y}(\text{s}) \quad \Delta H < 0$ ，该反应为放热反应，当温度不变时，说明反应已经达到平衡状态，A 错误；向亚硫酸钠试样中滴入盐酸酸化的 $\text{Ba}(\text{ClO})_2$ 溶液， HClO 可将亚硫酸钠氧化为硫酸钠，从而生成硫酸钡白色沉淀，不一定是试样变质，B 错误；要证明非金属性： $\text{S} > \text{C}$ ，可以通过比较其最高价氧化物对应水化物的酸性强弱来进行， SO_2 不是 S 的最高价氧化物，C 错误；等体积 pH=3 的 HA 和 HB 两种酸溶液分别与足量的锌反应，HA 放出的 H_2 多，说明 $n(\text{HA}) > n(\text{HB})$ ，则 HA 的酸性较弱，电离程度较小，其物质的量浓度比 HB 的大，才能使两者的 pH 相等，则酸性： $\text{HB} > \text{HA}$ ，D 正确。

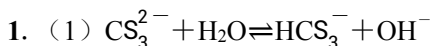
3. D K_2MnO_4 溶于 KOH 溶液中形成 K_2MnO_4 碱性溶液，而 MnO_2 不溶于水，可用过滤法分离出溶液中的 MnO_2 ，A 正确；实验室利用二氧化锰和浓盐酸在加热条件下反应生成氯气，再利用饱和食盐水除去氯气中混有的 HCl 杂质，B 正确；在强碱溶液中 K_2MnO_4 可被 Cl_2 氧化为 KMnO_4 ，因此将氯气通入 K_2MnO_4 碱性溶液中可制备得到 KMnO_4 ，此外氯气有毒，用 NaOH 溶液进行尾气处理，C 正确； KMnO_4 受热易分解，应该用蒸发浓缩、冷却结晶的方式得到 KMnO_4 固体，D 错误。

4. A 在实验 I 中，向 H_2O_2 溶液中滴加少量 FeSO_4 溶液，溶液先变黄，稍后产生气体，发生如下反应： $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，稍后 H_2O_2 以 Fe^{3+} 作催化剂分解生成 O_2 ，再加入 SCN^- 溶液，溶液变红，说明溶液中存在铁离子，一段时间后，溶液颜色明显变浅，说明过量的过氧化氢氧化了 KSCN，使溶液中 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 浓度降低；在实验 II 中，向 2 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中滴加少量酚酞，溶液变红，向其中滴加 3~5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 溶液，振荡，溶液逐渐褪色，是由于 H_2O_2 具有强氧化性，将红色物质氧化变为无色。依分析可知，两组实验中都有氧化还原反应发生，A 正确；实验 I 中稍后产生气体来源于 H_2O_2 和 Fe^{3+} 反应，B 错误；实验 I 中最后溶液颜色

明显变浅，是由于 H_2O_2 的氧化性将 KSCN 氧化，使溶液中 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 浓度降低，并非因为 H_2O_2 的漂白性，C 错误；实验 II 中溶液逐渐褪色，是由于 H_2O_2 具有强氧化性，将红色物质氧化变为无色，D 错误。

考点二

关键能力培养



(2) ACD

(3) 三颈烧瓶 有油状液体生成（或者液体分层），有气泡产生

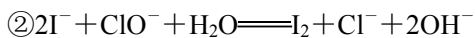
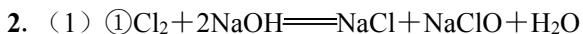
(4) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$ 沿玻璃棒向漏斗中注入蒸馏水至浸没沉淀，待水自然流尽，重复操作 2~3 次

(5) 将反应产生的 H_2S 气体全部赶入盛有 CuSO_4 溶液的吸收瓶吸收完全

(6) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解析：（1）步骤②中溶液变红色，说明三硫代碳酸钠是强碱弱酸盐，三硫代碳酸根离子在溶液中水解使溶液呈碱性，水解的离子方程式为 $\text{CS}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCS}_3^- + \text{OH}^-$ 。（2）由步骤①可知，三硫代碳酸钠是易溶于水的固体，A 正确；由步骤②可知，三硫代碳酸钠溶液为碱性溶液，溶液中的氢氧根离子能与玻璃中的二氧化硅反应，所以三硫代碳酸钠溶液保存时不能用玻璃塞，B 错误；由题意可知，三硫代碳酸的酸性弱于碳酸，三硫代碳酸钠易被氧化，所以保存时应密封保存，C 正确；由步骤③可知，三硫代碳酸钠溶液能使酸性高锰酸钾溶液褪色，说明三硫代碳酸钠具有还原性，D 正确。（3）由实验装置图可知，仪器 M 为三颈烧瓶；由题给信息可知，反应生成的二硫化碳不溶于水，溶液会出现分层，则滴入稀硫酸后，仪器 M 中观察到的实验现象为有油状液体生成（或者液体分层），有气泡产生。（4）装置 B 中盛有的硫酸铜溶液用于吸收测定反应生成的硫化氢，反应的离子方程式为 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$ ；过滤后洗涤硫化铜沉淀的操作为沿玻璃棒向漏斗中注入蒸馏水至浸没沉淀，待水自然流尽，重复操作 2~3 次。（5）由化学方程式可知，三硫代碳酸钠与稀硫酸反应生成硫酸钠、二硫化碳和硫化氢，装置中会有硫化氢气体残留，导致测得硫化铜的质量偏小，所以反应结束后应打开活塞 K，缓慢通入热氮气一段时间，将残留的硫化氢全部排入硫酸铜溶液中被充分吸收，减小实验误差。（6）由题意可知，反应生成硫化铜的质量为 4.8

g，由关系式： $\text{Na}_2\text{CS}_3 \sim \text{H}_2\text{S} \sim \text{CuS}$ 可知，三硫代碳酸钠溶液的物质的量浓度为 $\frac{\frac{4.8 \text{ g}}{96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0.050 \text{ L}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



③ IO^- （或 NaIO 或 KIO ）

(2) ① $\text{I}_2 + \text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{IO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ （或 $\text{I}_2 + 5\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{IO}_3^- + 5\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 或 $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ ） ② 较低

(3) ① 取少量黑色固体溶于水，取上层清液，滴加淀粉溶液，不变蓝 ② 铁氰化钾、 AgNO_3 溶液和稀硝酸 ③ IO_3^- （或 KIO_3 或 NaIO_3 ） ICl

解析：探究 NaClO 与 KI 溶液的反应机理，实验 I 是少量次氯酸钠溶液与过量 KI 溶液反应，根据现象判断生成碘单质；实验 II 是过量次氯酸钠与少量 KI 溶液反应，根据现象判断生成了 IO^- ；实验 III 是向次氯酸钠溶液中逐滴滴加 KI 溶液， KI 的量从少量逐渐增加至过量，来判断此过程中是否会产生碘单质。结合三个实验，得出结论：次氯酸钠溶液浓度低时生成碘单质，次氯酸钠溶液浓度高时生成黄绿色 IO^- 。实验 IV 用硫酸调节 84 消毒液的 pH 约为 1，酸性环境下生成 ICl ，综合 4 个实验可以得到结论：改变溶液浓度或 pH，可以影响 NaClO 与 KI 溶液反应的产物。

(1) ①氯气通入氢氧化钠溶液制备 84 消毒液, 反应的化学方程式为 $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ 。②结合实验 I 的现象溶液变为棕黄色, 再滴入淀粉溶液, 溶液由棕黄色变为蓝色, 说明反应生成了碘单质, 所以发生主要反应的离子方程式为 $2\text{I}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ 。③结合题目信息中的离子颜色: IO^- (黄绿色), 实验 II 中溶液变为黄绿色, 可以推测此时的主要氧化产物为 IO^- (或 NaIO 或 KIO)。(2) ①实验 III 中溶液局部变蓝说明生成了碘单质, 蓝色褪去说明碘单质发生了反应, 溶液中次氯酸钠过量, 溶液显碱性, 所以蓝色褪去可能是碘单质与次氯酸钠发生反应或者碱性环境下碘单质与氢氧根离子发生反应, 离子方程式为 $\text{I}_2 + \text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{IO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{I}_2 + 5\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{IO}_3^- + 5\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 或 $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- \longrightarrow 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 。②综合以上实验现象分析, 次氯酸钠溶液浓度较低时溶液变蓝不褪色, 次氯酸钠溶液浓度较高时溶液不变蓝或者局部变蓝又迅速褪去, 说明次氯酸钠溶液浓度低时有利于碘单质生成。(3) ①经过实验确定, 黑色固体不是碘单质, 可以利用淀粉进行检验, 所以实验方案是: 取少量黑色固体溶于水, 取上层清液, 滴加淀粉溶液, 不变蓝。②由题目信息可知, ICl 是黑色固体或红棕色液体, 化学性质类似卤素单质, 具有氧化性。取多次洗涤后的黑色固体, 加入过量铁粉后加水振荡, 黑色固体消失。 ICl 可以将铁粉氧化为亚铁离子, 自身被还原为碘离子, 要检验溶液中的亚铁离子和碘离子, 需要的试剂有铁氰化钾、 AgNO_3 溶液和稀硝酸。③结合实验 II 可知, 在 NaClO/KI 溶液体系中, 强碱性条件下, 氧化产物最终为 IO_3^- (或 KIO_3 或 NaIO_3); 结合实验 IV 可知, 强酸性条件下, 氧化产物为 ICl 。

【高考真题体验】

1. A CuCl 中加入过量氨水生成无色溶液, 过程中发生反应: $\text{CuCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$, 其中 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (aq) 为无色, 无色溶液在空气中被氧气氧化为蓝色溶液, 发生反应: $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{O}_2 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$, 其中 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (aq) 为蓝色, 加入铜粉发生反应: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cu} \longrightarrow 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, 放置在空气中又发生反应: $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{O}_2 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$, 溶液又变为蓝色。 NH_3 中由 N 原子提供孤电子对用于形成配位键, OH^- 中由 O 原子提供孤电子对用于形成配位键, 电负性: $\text{O} > \text{N}$, 则 O 给电子能力相对较弱, 则与 Cu^{2+} 的配位能力: $\text{NH}_3 > \text{OH}^-$, A 错误; 由分析可知, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (aq) 无色, B 正确; 氧化剂的氧化性大于氧化产物, 由方程式 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cu} \longrightarrow 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 可知, 氧化性: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ < [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, C 正确; 整个探究过程未发生反应②, D 正确。

2. C C 项, 等物质的量浓度的 NH_4F 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液, 因为铵根离子也要水解, 且铵根离子浓度不等, 对 F^- 和 SO_3^{2-} 的水解促进程度不同, 故测定等物质的量浓度的 NH_4F 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液的 pH 不能比较 HF 和 H_2SO_3 的酸性, 且亚硫酸的酸性大于氢氟酸, 结论也不对, 错误。

3. (1) Mg、Zn

(2) ①产生蓝色沉淀 ② Fe^{3+} 的水解方程式为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, 加入的 Mg 或 Zn 会消耗 H^+ , 促进 Fe^{3+} 水解平衡正向移动, 使其转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀 ③ i. a. $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Fe} + 2\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$ (或 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \longrightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$) b. 向 pH 为 3~4 的稀盐酸中加铁粉, 一段时间后取出少量溶液, 滴加 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液, 不产生蓝色沉淀 ii. 加入几滴 KSCN 溶液, 待溶液红色消失后, 停止加入盐酸

(3) 加入镁粉后产生大量气泡, 使镁粉不容易被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀包裹

解析: (1) 在金属活动性顺序中, Mg、Zn 排在 Fe 之前, Cu 排在 Fe 之后, 因此 Mg、Zn 可将 Fe^{3+} 还原为 Fe。(2) ① Fe^{2+} 与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 会生成蓝色的 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀; ② Fe^{3+} 的水解方程式为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 +$

3H^+ ，加入的 Mg 或 Zn 会消耗 H^+ ，促进 Fe^{3+} 水解平衡正向移动，使其转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀；③ i. a. Fe 与 Fe^{3+} 、 H^+ 反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$ 或 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ 、 $2\text{H}^+ + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$ ；b. 要证实 pH 为 3~4 的溶液中可忽略 H^+ 对 Fe 的消耗，可向 pH 为 3~4 的稀盐酸中加铁粉，一段时间后取出少量溶液，滴加 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，不产生蓝色沉淀，即说明此条件下 Fe 未与 H^+ 反应生成 Fe^{2+} 。ii. 结合 a、b 和 c 可知，实验 II 未检测到 Fe 单质的原因可能是 Fe^{3+} 的干扰以及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀对锌粉的包裹，因此可控制反应条件，在未生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀时将 Fe^{3+} 还原，即可排除两个干扰因素，具体操作为重新做实验 II，当溶液 pH 为 3~4 时，不取出固体，向固—液混合物中持续加入盐酸，控制 $\text{pH} < 1.2$ ，加入几滴 KSCN 溶液，待溶液红色消失后，停止加入盐酸，待 pH 为 3~4 时，取出固体，固体中检测到 Fe 单质。（3）对比实验 II 和 III，加入镁粉后产生大量气泡，使镁粉不容易被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀包裹，实验 III 的固体中检测到 Fe 单质。

4. (1) NaOH (2) S (3) ① i. BD ii. $\frac{c_1 V_1}{V_0}$ ② 20.0 6:5 (4) ③ ii. 足量稀盐酸 有气泡产生 iii. 少量氯化钡溶液 ⑤ 将 1.36 g (或大于此量的) 硫酸钙加入 100 mL $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液中，在 25°C 和搅拌条件下，利用 pH 计测量混合液的 pH ，待混合液 pH 不变时，加入 Na_2SO_4 固体， pH 增大，说明反应 (I) 平衡已建立

解析：(1) 实验室中，浓硫酸与铜丝反应，产生的尾气为 SO_2 ，可用 NaOH 溶液吸收。(2) 工业上，烟气中的 SO_2 可在通空气条件下用石灰石的浆液吸收，生成石膏，该过程中发生反应 $2\text{CaCO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CaSO}_4 + 2\text{CO}_2$ ， S 元素被氧化。(3) ① i. 配制 Na_2CO_3 溶液用到烧杯，用盐酸滴定 Na_2CO_3 溶液用到酸式滴定管，没有用到蒸发皿和直形冷凝管。ii. 根据滴定原理可知， $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})$ ，则 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times V_0 \text{ mL} = c_1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times V_1 \text{ mL}$ ，解得 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c_1 V_1}{V_0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。② 根据配制总体积相同的系列溶液，知 $x = 100.0 - 80.0 = 20.0$ 。反应时间相同，平均反应速率之比等于硫酸钙消耗的碳酸根离子浓度之比，a 中起始时碳酸钠溶液浓度为 $\frac{c_1 V_1}{V_0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $V_0 \text{ mL}$ 滤液消耗 $\frac{2V_1}{5} \text{ mL}$ 盐酸，即盐酸消耗的碳酸根离子浓度为 $\frac{2c_1 V_1}{5V_0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则硫酸钙消耗的碳酸根离子浓度为 $\frac{3c_1 V_1}{5V_0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；b 中起始时碳酸钠溶液浓度为 $\frac{4c_1 V_1}{5V_0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $V_0 \text{ mL}$ 滤液消耗 $\frac{3V_1}{10} \text{ mL}$ 盐酸，即盐酸消耗的碳酸根离子浓度为 $\frac{3c_1 V_1}{10V_0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则硫酸钙消耗的碳酸根离子浓度为 $\frac{c_1 V_1}{2V_0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，故平均反应速率之比 $v_a : v_b = \frac{3c_1 V_1}{5V_0} : \frac{c_1 V_1}{2V_0} = 6 : 5$ 。(4) ③ ii. 根据实验小结知，硫酸钙固体已完全消耗，则分离出的沉淀为 CaCO_3 ，滴加稀盐酸，有气泡产生，沉淀完全溶解。iii. 步骤 iii 的目的是进一步验证硫酸钙固体完全消耗，则步骤 ii 的试管中溶液内无 SO_4^{2-} ，继续滴加氯化钡溶液，无白色沉淀生成。⑤ 由上述实验和结论可知， CaSO_4 用量不足，反应 (I) 平衡未建立，若要进一步探究反应 (I) 平衡已建立，需要使用过量的 CaSO_4 进行实验，反应达到平衡时，溶液 pH 不变，此时加入 Na_2SO_4 固体， SO_4^{2-} 浓度增大，反应 (I) 平衡逆向移动， $c(\text{CO}_3^{2-})$ 增大，溶液 pH 增大。

大题突破 3 化学实验综合题

分点突破

【典例 1】 (1) 恒压滴液漏斗 浓硫酸

(2) AD

(3) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{SOCl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_3 + 6\text{SO}_2 + 12\text{HCl}$

(4) 吸收 SO_2 ，防止外界水蒸气进入 C 中

(5) c $74 \sim 106^\circ\text{C}$

解析：由实验装置图可知，装置 A 中 70% 硫酸溶液与亚硫酸钠固体反应制备二氧化硫，装置 B 中盛有的浓硫酸用于干燥二氧化硫，装置 C 中二氧化硫与五氯化磷在 40~80℃ 的水浴加热的条件下反应生成 SOCl₂，装置丙中盛有的碱石灰用于吸收未反应的二氧化硫，同时防止空气中的水蒸气进入 C 中与 SOCl₂ 反应，装置 D 中盛有的无水氯化钙用于干燥 SOCl₂ 气体，装置 E 中 SOCl₂ 与六水氯化铁共热反应制备无水氯化铁，装置 F 中盛有的氯化钙用于防止空气中的水蒸气进入 E 中导致无水氯化铁水解，装置 G 为氯化氢的吸收装置，其中球形干燥管的作用是防止产生倒吸。（1）由实验装置图可知，仪器乙为恒压滴液漏斗；由分析可知，装置 B 中盛有的浓硫酸用于干燥二氧化硫。



（2）表示佩戴护目镜的图标为 、表示排风的图标为 ，选 A、D。（3）由分析可知，装置 E 中 SOCl₂ 与六水氯化铁共热反应制备无水氯化铁，反应的化学方程式为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{SOCl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_3 + 6\text{SO}_2 + 12\text{HCl}$ 。（4）由分析可知，装置丙中盛有的碱石灰用于吸收未反应的二氧化硫，同时防止空气中的水蒸气进入 C 中与 SOCl₂ 反应。（5）由题意可知，制备无水氯化铁的操作为调节三通阀的位置为 c，调节温度计水银球位置至三颈瓶口处，将 C 装置升温至 74~106℃ 使 SOCl₂ 汽化进入装置 E 中，加热 E 处硬质玻璃管使 SOCl₂ 与六水氯化铁共热反应制备无水氯化铁。

【典例 2】（1）球形冷凝管 吸收尾气中的 Cl₂，避免污染环境 （2）油浴或水浴加热 三颈烧瓶内溶液颜色褪为无色

（3） $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{KOH} + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{KCl}$ （4）减少产品的溶解损失，同时其挥发时可带走水分，便于干燥产品 （5）淀粉溶液 溶液由蓝色褪为无色，且半分钟内不恢复 （6） 8.64×10^{-7}

解析：（1）仪器 a 的名称为球形冷凝管。根据制备原理可知，反应过程中产生有毒气体 Cl₂，装置 b 的作用是吸收产生的氯气，避免污染环境。（2）反应温度为 85℃，因此步骤①中加热方式为油浴或水浴加热。反应完全时 I₂ 完全消耗，三颈烧瓶内溶液颜色褪为无色。（3）步骤②中 KIO₃·HIO₃ 与 KOH、CaCl₂ 发生反应生成 Ca(IO₃)₂·6H₂O 和 KCl，反应的化学方程式为 $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{KOH} + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{KCl}$ 。（4）可结合无水乙醇易挥发的性质及白色沉淀的溶解性进行分析。（5）结合测定原理，根据淀粉遇碘变蓝的性质可选择淀粉溶液作指示剂。结合达到滴定终点时 I₂ 变为 I⁻，可确认滴定终点时溶液由蓝色变为无色，且半分钟内不恢复。（6）根据滴定原理，可得关系式： $\text{IO}_3^- \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，则 $n(\text{IO}_3^-) = \frac{1}{6}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{1}{6} \times 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 14.40 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ，饱和溶液中 $c(\text{IO}_3^-) = \frac{1.2 \times 10^{-4} \text{ mol}}{10.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，根据 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{IO}_3^-(\text{aq})$ ，知 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2}c(\text{IO}_3^-) = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故 Ca(IO₃)₂ 的 $K_{\text{sp}} = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{IO}_3^-) = 6.0 \times 10^{-3} \times (1.2 \times 10^{-2})^2 = 8.64 \times 10^{-7}$ 。

【典例 3】（1）调节 pH，抑制 Co²⁺ 水解，避免生成 Co(OH)₂，并提供 Cl⁻

（2） $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4]^{2-} + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 4\text{Cl}^- + 7\text{H}_2\text{O}$ 产品溶解度随着温度降低而减小，趁热过滤可避免温度降低，部分产品进入滤渣中，同时可以除去活性炭

（3）100 mL 容量瓶和胶头滴管

（4） $\frac{23.6cV}{3m}$ 偏高

（5）② 用 HI 替代 KI，钾离子不参与反应，而质子能与 NH₃ 形成稳定的铵根离子，导致 $\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 平衡逆向移动，钴离子浓度增大，氧化性增强，故实验④能氧化碘离子生成 I₂

解析: 将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 温水溶解, 得到 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{2-}$, 加入活性炭, 冷却后加入氨水, 得到 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 等混合物, 加入双氧水加热得到 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 等混合物, 经过系列操作之后, 趁热过滤除去活性炭, 得到含 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的滤液, 加入浓盐酸、加热, 得到 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, 过滤后用乙醇洗涤, 得到干燥的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。(1) 步骤 i 中, 加入 NH_4Cl 的目的是调节 pH, 抑制 Co^{2+} 水解, 避免生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 并提供 Cl^- 。(2) 步骤 ii 中离子方程式为 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{2-} + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 4\text{Cl}^- + 7\text{H}_2\text{O}$, 产品溶解度随着温度降低而减小, 趁热过滤可避免温度降低, 部分产品进入滤渣中, 同时可以除去活性炭。(3) 配制一定物质的量浓度的溶液还需要的玻璃仪器为指定容量的容量瓶和胶头滴管, 即 100 mL 容量瓶和胶头滴管。(4) 根据元素守恒可得关系式: $n(\text{Co}) = \frac{1}{3}n(\text{Cl}^-) = \frac{1}{3}n(\text{AgNO}_3)$, 则 $n(\text{Co}) = \frac{cV \times 10^{-3} \times \frac{100}{25}}{3} \text{mol}$, $w(\text{Co}) = \frac{cV \times 10^{-3} \times 59 \times \frac{100}{25}}{3m} \times 100\% = \frac{23.6cV}{3m}\%$; 若滴加指示剂过少, 则须滴定更多的 AgNO_3 溶液才会产生砖红色沉淀, 故结果偏高。(5) 根据控制变量原理, 由①、③实验可得出形成稳定的配合物会降低溶液中钴离子浓度, 使钴离子氧化能力降低, 所以 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 氧化性弱于 Co^{3+} , 假设 2 成立; 实验③、④相比, 用 HI 替代 KI, 钾离子不参与反应, 而质子能与 NH_3 形成稳定的铵根离子, 导致 $\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 平衡逆向移动, 钴离子浓度增大, 氧化性增强, 故实验④能氧化碘离子生成 I_2 。

【高考真题体验】

1. (1) bc (2) 不能 吸收转化过程中产生的 H^+ , 促使反应正向进行 $2\text{Co}^{2+} + 10\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2\uparrow$ $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ (3) Co^{2+} 与 CO_3^{2-} 配位, H^+ 浓度增大, 平衡正向移动, Co^{3+} 与 CO_3^{2-} 配位, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 浓度降低, 平衡正向移动 (4) CO_2 O_2

解析: (1) 配制 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CoSO_4 溶液需用到容量瓶, 定容时用到胶头滴管, 无需用到圆底烧瓶和试管, b、c 正确。(2) 实验 I CoSO_4 溶液中 Co^{2+} 以 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的形式存在, 滴加 H_2O_2 溶液, 无明显现象, 说明 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 不能催化 H_2O_2 的分解。实验 II 中 HCO_3^- 与 Co^{2+} 结合转化为 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 和 H^+ , 过量的 HCO_3^- 能吸收转化过程中产生的 H^+ , 促使反应正向进行; 实验 III 的实验现象表明在 H_2O_2 作用下 Co^{2+} 能与 HCO_3^- 反应生成 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$, 然后 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ 催化 H_2O_2 分解, 因此 H_2O_2 在实验 III 中所发生的反应为 $2\text{Co}^{2+} + 10\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2\uparrow$, $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ 。(3) Co^{2+} 与 CO_3^{2-} 配位, H^+ 浓度增大, 平衡正向移动, Co^{3+} 与 CO_3^{2-} 配位, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 浓度降低, 平衡正向移动, 因此 Co^{3+} 、 Co^{2+} 分别与 CO_3^{2-} 配位后, 反应能正向进行。(4) 实验 IV 中, A 到 B 溶液变为蓝色, 并产生气体, 则 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ 转化为 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, Co 元素的化合价不变, 发生非氧化还原反应, 则产生的气体为 CO_2 ; B 到 C 溶液变为粉红色, 并产生气体, 则 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 转化为 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, Co 元素化合价降低, 发生氧化还原反应, 氧元素化合价升高, 则产生的气体为 O_2 。

2. (1) 漏斗、烧杯、玻璃棒 (任意两种) (2) 50%

(3) 溶液分层, 下层呈紫红色 还原性与氧化性 (4) 使溶质转移完全 盖好瓶塞, 反复上下颠倒摇匀 (5) BD (6) A

解析: (1) 过滤时需要用到的玻璃仪器有烧杯、漏斗、玻璃棒。(2) 根据题给数据计算可得, H_2O_2 过量, 故用尿素的量来计算理论上生成过氧化脲的量, $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 0.2 \text{ mol}$, 理论上生成的过氧化脲为 0.2 mol , 质量为 $0.2 \text{ mol} \times 94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 18.8 \text{ g}$, 过氧化脲的产率为 $\frac{9.4 \text{ g}}{18.8 \text{ g}} \times 100\% = 50\%$ 。(3) 过氧化脲能将 I^- 氧化为 I_2 , I_2 进入 CCl_4 层

呈紫红色， CCl_4 密度比水大，在下层。由检测 I 的现象可知，过氧化脲能使高锰酸钾溶液褪色，体现过氧化脲的还原性，由检测 II 可知，过氧化脲可将 I^- 氧化为 I_2 ，体现过氧化脲的氧化性。（4）操作 a 为洗涤玻璃棒和烧杯并将洗涤液转移至容量瓶中，重复三次是为了将残留的溶质全部转移至容量瓶中。定容后要将溶液混合均匀，具体操作：左手食指按住塞子，其余手指拿住瓶颈标线以上部分，右手托住瓶底，将瓶倒转并摇动，再倒转过来，如此反复上下颠倒多次，使溶液充分混合均匀。（5） KMnO_4 具有强氧化性，能腐蚀橡胶管，故需盛放在酸式滴定管中，A 正确；量筒读数只能精确到小数点后 1 位，故不能用量筒量取 25.00 mL 溶液，B 错误；临近滴定终点时，洗涤锥形瓶内壁可减小滴定误差，C 正确；锥形瓶内溶液变色后要等 30 s 溶液颜色不变才可记录滴定管液面刻度，D 错误。（6）容量瓶中液面超过刻度线，则容量瓶中过氧化脲溶液浓度偏低，会造成纯度测定结果偏低，A 符合题意；滴定管水洗后未用 KMnO_4 溶液润洗，会造成滴定管内的 KMnO_4 溶液浓度偏低，滴定时消耗的 KMnO_4 溶液体积偏大，测定结果偏高，B 不符合题意； KMnO_4 溶液滴到锥形瓶外，会造成消耗的 KMnO_4 的量偏高，测定结果偏高，C 不符合题意；滴定前滴定管尖嘴处有气泡，滴定后气泡消失，会使读取的 KMnO_4 溶液的体积偏大，测定结果偏高，D 不符合题意。