

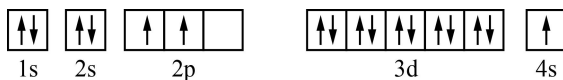
导学案参考答案与解析

主题1 物质结构与性质

微主题1 物质的结构、性质 元素周期律

基础回归

1 [Ar]3d⁵4s²、[Ar]3d¹⁰4s¹、[Ar]3d¹⁰ 4s²4p³、3d⁵



2 16 9 5

解析：题中依次考查的是电子数、轨道数、能级数。

3 XY 或 YX 6

解析：X 原子占据晶胞 12 条棱心和 1 个体心，共有 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ 个；Y 原子占据 6 个面

心和 8 个顶点，共有 $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$ 个；化学式取原子数的最简比，故为 XY 或 YX。

4 (1) > (2) > (3) < (4) >

解析：(1)(2)(4)中的物质为分子晶体。(1) CCl₄ 的相对分子质量大，范德华力强，熔、沸点高。(2) 水形成分子间氢键，熔、沸点高。(3) NaCl、MgCl₂ 为离子晶体，镁离子半径小，所带电荷多，晶格能大，熔、沸点高。(4) 前者可形成分子间氢键，后者形成分子内氢键，故后者熔、沸点低。

5 HIO、HCl

解析：电负性 Cl > I，ICl 中 Cl 带负电性，I 带正电性；水中氢原子带正电性，氧带负电性，故相异电荷吸引结合得到 HCl 和 HIO。

6 sp²、sp² 平面三角形、平面三角形 SO₃ > SO₂

解析：SO₂ 与 SO₃ 的中心原子 S 均为 sp² 杂化，VSEPR 模型均为平面三角形。SO₂ 中硫原子有一个孤电子对，SO₃ 中硫原子电子全部参与成键，孤电子对斥力大于成键电子对，故 SO₃ 键角大于 SO₂。

名卷优选

【3 年真题】

1 (1) 1s²2s¹ (2) 4s²4p² (3) 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵ 或 [Ar]3d⁵

2 (1) > > (2) Ge > Si > C C > Si > Ge (3) >

3 B 由题意知 X、Y、Z、W 分别为 N、Al、Cl、Br。同一周期主族元素从左到右原子半径依次减小，铝原子半径大于氯原子，A 错误；氮元素原子最外层 p 轨道为半满的稳定结构，第一电离能大于同周期相邻元素，B 正确；非金属性 Al < Cl，最高价氧化物对应的水化物的酸性 Al(OH)₃ < HClO₄，C 错误；Cl、Br 处于同一主族，Cl 非金属性强于 Br，简单气态氢化物的热稳定性 HCl > HBr，D 错误。

4 (1) 1 : 2 (2) 由 sp² 转变为 sp³ (3) sp³、sp³ (4) sp³、sp²

5 (1) σ 键 (2) 1 (3) 16

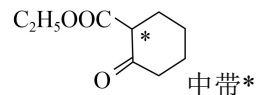
解析：(3) 氨气分子中氮原子与 3 个氢原子形成 3 个 σ 键，与锌离子形成配位键，也是 σ

键, 故 $1 \text{ mol } [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 中含有 σ 键的物质的量为 $(3+1)\text{mol} \times 4 = 16 \text{ mol}$ 。

6 (1) < (2) < (3) V 形 (4) 不能 (5) 不能 (6) 较大

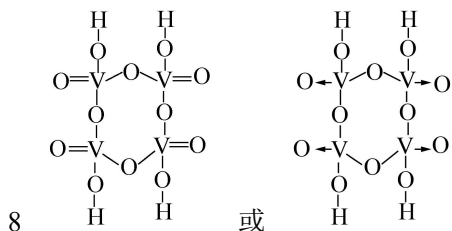
解析: (1) NH_3 与 CH_4 中氮原子和碳原子均为 sp^3 杂化, NH_3 中有 1 个孤电子对, 孤电子对的斥力大于成键电子对, 故 NH_3 中键角小于 CH_4 。(2) 金刚石中的碳原子采取 sp^3 杂化, $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 夹角为 $109^\circ 28'$; 石墨烯中碳环为平面正六边形结构, $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 夹角为 120° 。(3) H_2O

中氧原子为 sp^3 杂化, 有 2 个成键原子, H_2O 的空间结构为 V 形。(5)



的碳原子为 sp^3 杂化, 该碳原子与相连的 3 个碳原子不能共平面。(6) 1 号碳与两个酯基相连, 2 号碳只与一个酯基相连, 酯基具有吸电子效应, 使与其相连的碳原子上的电子云密度降低, 从而增强了 $\text{C}-\text{H}$ 的极性, 因此 1 号碳的 $\text{C}-\text{H}$ 极性相对较大。

7 (1) 易溶于水 (2) 乙醇分子间存在氢键



解析: $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ 具有八元环结构, 根据价态规律可以得出八元环应由 4 个 V 和 4 个 O 构成; 化合物中 V 为 +5 价, 形成 5 个共用电子对, 每个 V 在环上与 O 形成 2 个共用电子对, 还与另外两个氧分别形成双键和单键。

9 (1) 错误, 碳单质有多种同素异形体, 金刚石为共价晶体, C_{60} 为分子晶体, 石墨为混合型晶体

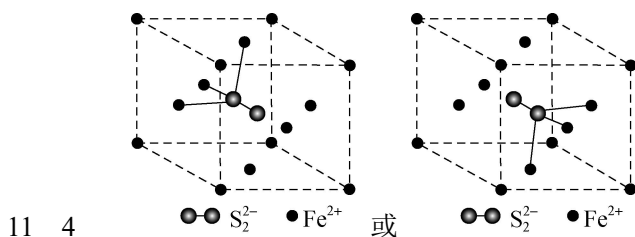
(2) 错误, IVA 族元素中碳有多种单质, 有分子晶体、共价晶体等, 锡、铅单质为金属晶体

(3) 正确, 碱基配对存在着严格的关系, 即一条链上的腺嘌呤(A)与另一条链上的胸腺嘧啶(T)通过 2 个氢键配对, 一条链上的鸟嘌呤(G)与另一条链上的胞嘧啶(C)通过 3 个氢键配对

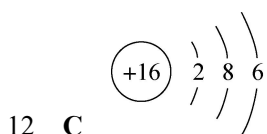
(4) 错误, H_2O 分子之间形成氢键主要影响其熔、沸点等物理性质, 热稳定性是化学性质, 与非金属性有关

10 (1) 2 : 1 (2) 4

解析: (1) 由铁酸铋晶胞结构示意图可知, 晶胞中体内有 4 个 Fe 原子, 面上有 8 个 Fe 原子, 根据均摊法可知, Fe 原子的数目为 $4 \times 1 + 8 \times \frac{1}{2} = 8$; Bi 原子全部在晶胞的面上, Bi 原子的数目为 $8 \times \frac{1}{2} = 4$, 因此原子数目比 $N(\text{Fe}) : N(\text{Bi}) = 2 : 1$ 。



解析：因为 FeS_2 的晶体与 $NaCl$ 晶体的结构相似，由 $NaCl$ 晶体结构可知，一个 $NaCl$ 晶胞含有 4 个 Na^+ 和 4 个 Cl^- ，则该 FeS_2 晶体的一个晶胞中 S_2^{2-} 的数目也为 4。 FeS_2 晶体中，每个 S 原子与三个 Fe^{2+} 紧邻，且 $Fe-S$ 间距相等，根据 FeS_2 晶胞中的 Fe^{2+} 和 S_2^{2-} 的位置 (S_2^{2-} 中的 S—S 位于晶胞体对角线上) 可知，每个 S 原子与 S—S 所在体对角线上距离最近的顶点相邻的三个面的面心位置的 Fe^{2+} 紧邻且间距相等，其中一个 S 原子与紧邻的 Fe^{2+} 连接。



为硫原子结构示意图，**A 错误**； H_2O_2 中含有 $H-O$ 、 $O-O$ 共价键，不含离子键，**B 错误**； H_2O 中氧原子为 sp^3 杂化，空间结构为 V 形，**D 错误**。

13 Cl^- 负电

解析：根据阴、阳离子交替排列规则，区域 A “ $[\]$ ” 中的离子为阴离子，即 Cl^- ，区域 B “ $[\]$ ” 中的离子为阳离子，即 Cu^+ ； ZnS 晶胞不带电，1 个 Zn^{2+} 被 1 个 Cu^+ 代替可形成区域 B，正电荷减少，负电荷有剩余，故区域 B 带负电。

14 $-NH_2$ 中的氢原子与 HCO_3^- 中的羟基氧原子形成 $N-H\cdots O$ 氢键 $CN-NHD$ 和 $DCOO^-$

解析：氨基中的 H 原子连在电负性较大的 N 原子上， HCO_3^- 中的 H 原子连在电负性较大的 O 原子上，二者之间可以形成氢键 $N-H\cdots O$ 、 $N\cdots H-O$ ，但该反应中二者脱去 1 个水分子，故应是形成 $N-H\cdots O$ 氢键。由图可以得出吸附在催化剂表面的 HCO_3^- 和氨基脱水形成酰胺键，然后和吸附在 Pd 上的氢原子结合生成 $-NH_2$ 和 $HCOO^-$ ，通过 D_2 可以判断吸附在 Pd 上的氢的来源，进而生成 $CN-NHD$ 和 $DCOO^-$ ，可以证明发生了如图所示的加氢方式。

15 (1) 负电荷 (2) $O>H>Fe$ 正电荷、负电荷 (3) H^+COO^- 、 H_2O

解析：(1) 电负性强的吸电子能力强，电子云偏向，带一定负电荷。(2) 电负性 $O>H>Fe$ 、 $O>C$ ，吸附在 O^{2-} 和 Fe^{2+} 上的氢分别带正电荷和负电荷。(3) HCO_3^- 中碳原子带正电荷，羟基氧带负电荷，带正、负电荷的微粒相互作用形成新 H^+-C 、 $O-H$ ，即生成 H^+COO^- 和 H_2O 。

【3 年模拟】

1 (1) $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ (2) $[Ar]3d^7$ (3) $Al<B<C$

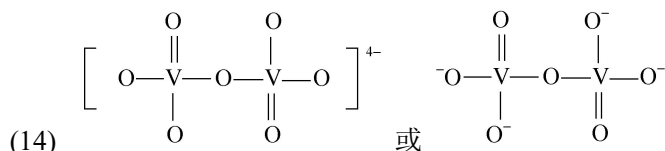
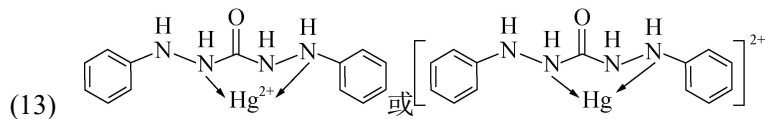
(4) $P>Mg>Ca$ $P>Mg>Na$

(5) $B>C>N$ $HNO_3>H_2CO_3>H_3BO_3$

解析：(2) 第 4 周期过渡元素的价电子指 3d 和 4s 轨道上的电子，主族元素的价电子指最外层电子。(3) 同周期主族元素从左到右第一电离能有增大趋势，IIA 族的第一电离能大于 IIIA 族的，碳为 IVA 族，电离能无特殊性，同族元素，上一周期的第一电离能大于下一周期，则 $I_1(C)>I_1(B)>I_1(Al)$ 。(4) 同周期主族元素从左到右，电负性依次增大，同主族元素从上

到下, 电负性依次变小, 则电负性 $\chi(\text{P}) > \chi(\text{Mg}) > \chi(\text{Ca})$; 同周期主族元素从左到右, 第一电离能总体呈增大趋势, 则第一电离能 $I_1(\text{P}) > I_1(\text{Mg}) > I_1(\text{Na})$ 。

2 (1) 6 mol (2) 16 : 1 (3) 9 : 2 (4) 1 (5) 三角锥形 (6) 四面形
(7) 一定不 (8) 可能 (9) 大于 (10) 小于 (11) 大 (12) 乙醇胺分子间形成氢键的能力更强; 乙醇胺相对分子质量比氨大, 范德华力更强



解析: (12) 共价化合物的沸点与氢键和范德华力的强弱有关, 电负性越强, 氢键越强, 相对分子质量越大, 范德华力越大。(13) 二苯偶氮碳酰肼分子中的 N 原子与 Hg^{2+} 通过配位键形成含有五元环的紫红色物质, 则需要用到 2 个不相邻的 N 原子, 结构简式见答案。(14) V_2O_5 中 O、V 分别为 -2 价、+5 价, 应分别形成 2 个和 5 个共用电子对, 则每个 V 有 1 个双键。

3 (1) 错误。乙醇的极性小于水, 加入乙醇会减小溶剂的极性, 而 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 是离子化合物, 在极性小的溶剂中溶解度小, 以晶体形式析出

(2) 18-冠-6 易与 K^+ 相互作用, 增大 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在甲苯中的溶解度, 提高氧化 C 的速率

解析: (2) 冠醚常被用作相转移催化剂, 冠醚与试剂中正离子络合, 使该正离子可溶在有机溶剂中, 而与它相对应的负离子因为静电作用也随同进入有机溶剂内, 冠醚不与负离子络合, 使游离或裸露的负离子反应活性很高, 能迅速反应。

4 (1) 保护氨基, 防止硝化时被氧化(, 同时酰胺基因空间位阻增大, 有利于硝基在其对位发生取代)

(2) 甲基的体积比氢原子大, 空间位阻大, Nu^- 主要与不连甲基的碳原子作用

解析: (1) 从官能团保护和空间位阻 2 方面回答。(2) 由机理图知, Nu^- 进攻

带正电荷的 C 时, 有 2 个选择:


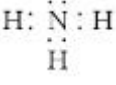
(即点 1), 故 的产率较大。

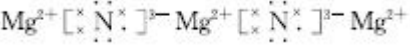
5 (1) 12 (2) 正四面体 (3) 0.25 (4) 内部

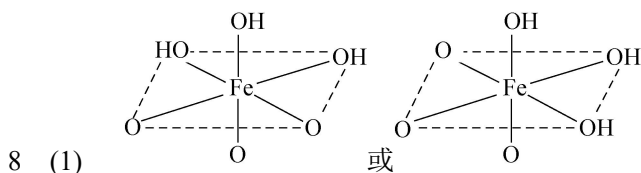
解析: (1) 由图可知, 黑球为 4 个, 白球为 8 个, 所以黑球代表 Ce^{4+} 。 CeO_2 晶胞中, 与顶点 Ce^{4+} 距离最近的 Ce^{4+} 位于共顶角的 8 个小立方体的面心, 与每个 Ce^{4+} 距离最近的 Ce^{4+} 的个数 $= 8 \times 3 \times \frac{1}{2} = 12$ 。(2) 先确定原子种类, 依据均摊法进行计算, CaF_2 沉淀晶胞中, 黑球个数 $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 白球个数 $= 8$, 则黑球为 Ca^{2+} , 白球为 F^- , F^- 周围距离最近的 Ca^{2+} 形成的空隙结构为正四面体。(3) 根据图像知, $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 晶胞中有 4 个正八面体和 4 个正四面体, 即含有 4 个 Fe、4 个 P, 图中黑球为 Li^+ , 依据均摊法, 晶胞中 Li^+ 的个数 $= 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$, 故 Li^+ 脱嵌形成 $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$, 即 $1-x=0.75$, $x=0.25$ 。(4) K_2FeO_4 中 K^+ 和 FeO_4^{2-} 的数目比为 2:1, 晶胞中, FeO_4^{2-} 的数目为 4, 则 K^+ 的数目为 8, X 处 K^+ 的数目 $= 4 \times \frac{1}{2} = 2$, 则 Y 处 K^+ 的数目为 6, 位于晶胞内部。

6 (1) 将固体 AgCl 溶解为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 提高反应速率; 避免生成的银单质中混有 AgCl , Ag 的回收率和纯度下降

(2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液中 $c(\text{Cu}^{2+})$ 低于等浓度的 CuSO_4 溶液, 沉淀反应速率慢, 不易包裹溶液中的离子 (3) Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 的配位能力递增, 溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})$ 递减, 氧化 H_2S 的速率递减

7 D Mg^{2+} 的结构示意图为 , A 错误; NH_3 的电子式为 , B 错误; H_2O

中只含有 $\text{H}-\text{O}$ 极性键, C 错误; Mg_3N_2 的电子式为 , 只含离子键, D 正确。

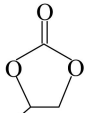


(2) 四氯乙烯与 S_8 都是非极性分子, 符合“相似相溶”规则

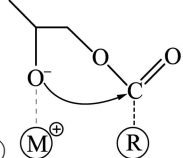

S_8 中 S 原子采取 sp^3 杂化, 无剩余的 p 轨道用于形成 π 键

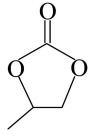
解析: (1) $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体是从 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的结构中截取出的一部分, 部分 O 原子在该八面体中不用形成 2 个键, 该八面体的结构见答案。(2) 分子晶体的溶解性与物质极性、氢键等有关, 四氯乙烯(C_2Cl_4)为非极性分子, 根据图乙知 S_8 也是非极性分子, 符合“相似相溶”规则。原子间形成共价键时轨道“头碰头”形成 σ 键, 原子轨道在核间连线两侧以“肩并肩”的方式重叠形成的共价键是 π 键。S 原子采取 sp^3 杂化, 无剩余的 p 轨道用于形成 π 键。

9 (1) ①分离出 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 促进反应正向进行, 增大 CO_2 的转化率 ② CH_2O 含 π 键电子,

Cu^+ 与之形成较强的配位键, 原先吸附剂吸附的 CH_3OH 被 CH_2O 替代 (2) ①  ② Mg 的金属性强于 Al , MgO 中的 O 负电性更强, MgO 中的 O 更易进攻活化 CO_2 中的碳氧键

解析: (1) ①根据信息可知, 该分子筛膜能选择性分离出 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 产物 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度减小, 促使反应正向进行, 能增大 CO_2 的转化率。②已知“将反应后的气体以一定流速通过含 Cu^+ 修饰的吸附剂, 分离其中的 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 和 $\text{CH}_2\text{O}(\text{g})$, Cu^+ 能与 π 键电子形成作用力较强的配位键”, CH_2O 分子中含有 π 键电子, Cu^+ 与 CH_2O 形成较强的配位键, 导致原先吸附剂吸附的 CH_3OH 被 CH_2O 替代, 故 20~40 min, CH_3OH 的出口浓度(c)与进口浓度(c_0)之比逐

渐增大, CH_2O 的出口浓度(c)与进口浓度(c_0)之比几乎为 0。 (2) ①  ②  中与 M 相

连的 O^- 和与 R 相连的 C 原子相结合, 得到 。②已知“ CO_2 中的碳氧键可被催化剂中具有较强给电子能力的活性中心的电子进攻而活化断裂”, Mg 的金属性强于 Al , MgO 中的负电性更强, 更易进攻活化 CO_2 中的碳氧键, 故 MgO 活化催化 CO_2 的能力强于 Al_2O_3 。

核心串讲

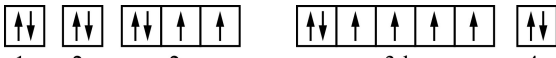
【核心 1】 1 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$ 或 $[\text{Ar}] 3d^7$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 或 $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 或 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$

$3d^6 4s^2$ $4s^2 4p^2$


1s 2s 2p 3d 4s

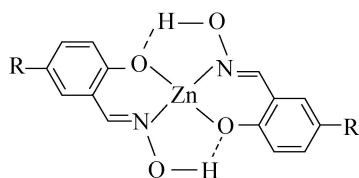
特别提醒: ②较低 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

2 (1) 增大 II A V A $\text{P} > \text{S} > \text{Si}$ (2) -3 +3

【核心 2】 1 (2) sp sp^2 sp^3 (3) 5 2

2 直线形 直线形 平面三角形 平面三角形 V 形 正四面体形 正四面体形 三角锥形 V 形

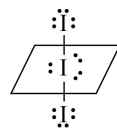
3 (1) $<$ $>$ $>$ (2) 越大 越小 $>$ $<$ (3) $>$ $>$ $>$ $>$ (4) 越小 越小 $<$ $<$ $<$



4 (2) > > > 例 1

提高 X 在有机溶剂中的溶解性(或降低 X 在水中的溶解性或提高 X 结构的稳定性)

5 例 2 ①3 ②易



6 (1) 极性 (2) 极性 极性 (3) 非极性 (4) 非极性 极性 (5)

7 (2) 典型案例: H_2O 、 Na^+ 、 Cl^-

例 3 (1) 溶液中离子浓度增大, 溶液极性增强, O_2 的溶解度降低 (2) 4% H_2O_2 溶液至产生的气体不能使湿润的红色石蕊试纸变蓝, 冰水浴冷却, 再加入浓盐酸(无水乙醇)至有大量晶体析出, 过滤, 用无水乙醇洗涤 2~3 次

【核心 3】 1 分子晶体 分子间作用力(或范德华力) 12 分子晶体 范德华力和氢键 离子晶体 离子键 6 离子晶体 离子键 8 共价晶体 共价键 共价晶体 共价键 2 2

3 (1) $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{OCH}_3$ 升高 (2) 越大 越高 > (3) 增多 降低 > >

【核心 4】 例 4 该冠醚可溶于烯烃, 冠醚加入后与 K^+ 结合形成带正电荷的离子, 通过静电作用将 MnO_4^- 带入烯烃中, 增大了反应物的接触面积, 提高了氧化效果

检测反馈

1 D Al^{3+} 和 O^{2-} 的电子层结构相同, Al 的核电荷数比 O 大, Al 对核外电子的吸引能力大, 故半径 $r(\text{Al}^{3+}) < r(\text{O}^{2-})$, A 错误; 非金属性 $\text{F} > \text{O}$, F 的得电子能力强于 O, 故电负性 $\chi(\text{O}) < \chi(\text{F})$, B 错误; Mg 的价电子排布式为 $3s^2$, Al 的价电子排布式为 $3s^2 3p^1$, 3p 能级中的电子能量比 3s 能级中的高, 易失去, 故第一电离能 $I_1(\text{Mg}) > I_1(\text{Al})$, C 错误; 金属性 $\text{Ca} > \text{Mg}$, 故碱性 $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Mg}(\text{OH})_2$, D 正确。

2 B 基态 Ge 核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$, A 错误; Si_3N_4 是一种高强度耐高温材料, 为共价晶体, C 错误; 每个 Si 可形成 4 个 Si—O, 每个 Si 原子占 $\frac{1}{2} \times 4 = 2$ 个 Si—O, 每个 O 可形成 2 个 Si—O, 每个 O 原子占 $\frac{1}{2} \times 2 = 1$ 个 Si—O, 故 1 mol SiO_2 中含有 $2 \text{ mol} + 1 \text{ mol} \times 2 = 4 \text{ mol}$ Si—O σ 键, D 错误。

3 A 由图可知, 1 个 Cu_2S 晶胞中, S^{2-} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 根据化学式 Cu_2S , 则 1 个晶胞中含有 8 个 Cu^+ , A 正确; 基态 Cu^+ 转化为基态 Cu 原子得到 1 个电子, 得到的电子填充在 4s 轨道上, B 错误; H_2S 中 S 的价层电子对数为 $2 + \frac{6 - 2 \times 1}{2} = 4$, S 采用 sp^3 杂化, SO_2

中 S 的价层电子对数为 $2 + \frac{6 - 2 \times 2}{2} = 3$, S 采用 sp^2 杂化, **C 错误**; SO_2 和 SO_3 的中心原子 S 均为 sp^2 杂化, SO_2 中 S 含有 1 个孤电子对, SO_3 中 S 不含孤电子对, 孤电子对对成键电子对的排斥力更大, 导致键角变小, 故 SO_2 的键角比 SO_3 小, **D 错误**。

4 **B** 该反应是气体分子数减小的反应, $\Delta S < 0$, **A 错误**; 依据电负性知, CO_2 中 C 带正电, 催化剂中 N 带负电, 正负相吸, C 与 N 作用, **B 正确**; 由机理图可知, 步骤 III 中不存在非极性键的断裂和形成, **C 错误**; 根据化学方程式可知, 反应中每消耗 1 mol CO_2 , 转移电子数约为 $2 \times 6.02 \times 10^{23}$, **D 错误**。

主题2 无机物转化与应用

微主题2 物质的性质、用途与转化

基础回归

1 (1) 无对应关系。氨气易液化,液氨汽化时吸收大量的热,可用作制冷剂,与溶解性无关 (2) 无对应关系。浓硫酸具有吸水性,可用作气体干燥剂,不能干燥 NH_3 及还原性气体,如 H_2S 等 (3) 有对应关系

2 (1) 将 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 改为 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ (2) \checkmark (3) 将 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 改为 $\text{O}_2(\text{g})$

3 (1) HCl 氛围,加热 (2) 氧气、点燃(或水蒸气、高温)

(3) 氧气,高温 H_2O_2

4 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 加入适量的氨水(或通入适量的氨气)
 $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+$ (或 $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$)

名卷优选

【3年真题】

1 **C** 蛋白质能盐析,可用饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液提纯蛋白质, **A** 错误;乙醚和青蒿素极性相似而相溶,可用乙醚提取青蒿素, **B** 错误;不同的烃沸点不同,可通过分馏从石油中获得汽油、柴油, **D** 错误。

2 **A** 液氨可用作制冷剂,主要原因是液氨汽化吸热,和氨极易溶于水无关, **B** 错误; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热稳定性比 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 高,主要原因是 $\text{H}-\text{O}$ 的键能高于 $\text{H}-\text{S}$,和 H_2O 分子之间形成氢键无关, **C** 错误; N_2H_4 具有还原性在于 N 本身可以失电子, N_2H_4 中无配位键, **D** 错误。

3 (1) ① $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{ZnS} + 6\text{H}^+ \xrightarrow{60^\circ\text{C}} \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{Zn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$ ② $4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

细菌 $\text{FeS} + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$

(2) ① $\text{Nd}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Cu/Pd}} \text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3 \downarrow + \text{HCO}_3^-$

② $\text{Fe} + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + 2\text{Ag}$

解析: (1) ① ZnS 、 As_2S_3 为沉淀, H_3AsO_3 为弱酸,书写离子方程式时均不拆分为离子形式,废液呈酸性,产物中 Zn 元素以 Zn^{2+} 形式存在,可用 H^+ 平衡电荷,离子方程式见答案。

② 反应是在无氧环境中发生的,由 $\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeS} + \text{Fe}(\text{OH})_2$ 知, H 原子由 H_2O 提供,由电荷守恒知,产物中含有 OH^- ,结合原子守恒配平离子方程式,注意反应条件是“细菌”。

4 (1) C 、 H 、 Fe $\frac{16}{9}$ (或 1.78) (2) $4 \times 6.02 \times 10^{23}$ (3) $3 \times 6.02 \times 10^{23}$

解析: (1) 反应器 I 中参与反应的物质有 CO 、 H_2 、 Fe_2O_3 ,产物有 CO_2 、 H_2O 、 Fe ,化合价发生改变的元素有 C 、 H 、 Fe 。 CO 、 H_2 各 1 mol,完全反应时,共转移 4 mol 电子,

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$, Fe 的化合价降低 3, 4 mol 电子可用于生成 $\frac{4}{3}$ mol Fe , $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, Fe 的化合价

升高 $\frac{8}{3}$, $\frac{4}{3}$ mol Fe 共转移 $\frac{32}{9}$ mol 电子,每生成 1 mol H_2 需要消耗 2 mol 电子, $\frac{32}{9}$ mol 电子可

用于生成 $\frac{16}{9} \text{ mol H}_2$ 。(2) CH_4 中碳元素的化合价由 -4 升高到 $+4$; CH_4 和 H_2S 中氢元素的化合价均降低为 0 , 该反应中电子转移为 8e^- 。故每消耗 $1 \text{ mol H}_2\text{S}$, 转移电子的数目约为 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$ 。(3) NH_3 中氮元素的化合价由 -3 升高到 0 , O_2 中氧元素、 NO 中氮元素的化合价均下降, 反应中电子转移为 12e^- , 故每消耗 1 mol NH_3 , 转移电子的数目约为 $3 \times 6.02 \times 10^{23}$ 。

5 **D** O 原子不守恒, 黑火药的正确配比是一硫二硝三木炭, **A 错误**; O 原子、电荷均

不守恒, 且电解饱和 NaCl 溶液生成 NaOH 、 H_2 和 Cl_2 , **B 错误**; 聚丙烯为 $\begin{array}{c} \text{---}[\text{CH}-\text{CH}_2]_n\text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, **C 错误**。

6 **A** 电解氯化钠溶液可以得到 H_2 和 Cl_2 , H_2 在 Cl_2 中安静地燃烧, 生成 HCl , **A 正确**; 氢氧化镁和盐酸反应可以得到氯化镁溶液, 但是电解氯化镁溶液得不到 Mg , 电解熔融 MgCl_2 才能得到 Mg , **B 错误**; 纯碱工业是在饱和食盐水中依次通入 NH_3 和 CO_2 , 先得到 NaHCO_3 , 然后 NaHCO_3 受热分解为 Na_2CO_3 , **C 错误**; 工业制备硫酸, 首先是黄铁矿和氧气反应生成 SO_2 , 其次是 SO_2 催化氧化为 SO_3 , 最后是 SO_3 和 H_2O 反应生成 H_2SO_4 , SO_2 和水反应生成 H_2SO_3 , **D 错误**。

7 **B** 工业制硝酸不采用 N_2 与 O_2 直接反应制取 NO , 且 NO 不能与 H_2O 反应生成 HNO_3 , **B 错误**。

【3 年模拟】

1 **D** 金刚石因硬度大, 可用于切割玻璃, 与难溶于水无关, **A 错误**; 硅具有适中的导电性, 用作半导体材料, 与熔点高无关, **B 错误**; 甲烷具有较大的燃烧热, 是因为甲烷燃烧放出较多的热量, **C 错误**。

2 **A** 加热、加电解质或加带相反电荷的胶体, 均可使胶体发生聚沉, 蛋白质溶液是胶体, MgCl_2 是强电解质, 故 MgCl_2 可用于制作豆腐的凝固剂, 与 MgCl_2 易溶于水无关, **A 错**

误; HCO_3^- 的结构简式为 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{HO}-\text{C}-\text{O}^- \end{array}$, 含有 $\text{O}-\text{H}$, HCO_3^- 能通过氢键缔合成较大的酸根离子, 微粒越大, 越难溶于水, 故 NaHCO_3 的溶解度小于 Na_2CO_3 , **D 正确**。

3 **D** SO_2 具有漂白性, 可用于漂白草编织物, **A 错误**; 浓硫酸具有吸水性, 可用于干燥气体, **B 错误**; KIO_3 中含有碘元素, 可作食盐的添加剂, **C 错误**; ClO_2 具有强氧化性, 可杀死细菌, **D 正确**。

4 **A** 离子方程式的电荷不守恒, **A 错误**。

5 (1) ① $\text{In}_2\text{S}_3 + 12\text{MnO}_2 + 24\text{H}^+ = 2\text{In}^{3+} + 12\text{Mn}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}_2\text{O}$ ② PbSO_4

(2) ① $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaClO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

② $\text{HCrO}_4^- + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

(3) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{OH}^- = \text{CHI}_3 \downarrow + \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

解析: (1) ②根据高钒烟灰的主要成分及流程图可知, SiO_2 和未反应完的 MnO_2 不溶于硫

酸, PbO 与硫酸可转化为 PbSO₄ 沉淀, 通过过滤法除去沉淀。(3) 已知 CH₃COCH₃ + I₂ — CHI₃ + CH₃COO⁻ + I⁻ + H₂O, 碱性条件下左边缺 O, 应补充 OH⁻, 则转化关系为 CH₃COCH₃ + I₂ + OH⁻ — $\overset{+2}{\text{C}}\text{HI}_3 + \overset{0}{\text{C}}\text{H}_3\overset{0}{\text{C}}\text{OO}^- + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$, CH₃COCH₃ 中 3 个 C 的总化合价为 -4, 产物中 3 个 C 的总化合价为 +2, 则 CH₃COCH₃ 中 C 共升高 6 价, I₂ 中 I 共降低 2 价, 依据得失电子守恒和原子守恒配平化学方程式。

6 (1) 1 : 4 (2) 8 (3) $4 \times 6.02 \times 10^{23}$

解析: (1) $n(\text{CO}) = 0.1 \text{ mol}$, 生成 0.1 mol CO₂, 共失去 0.2 mol 电子, CeO₂ 中 Ce⁴⁺ 转化为 Ce³⁺, 根据得失电子守恒可知, 共有 0.2 mol Ce⁴⁺ 转化为 Ce³⁺, 剩余 0.8 mol Ce⁴⁺, 故 $n(\text{Ce}^{3+}) : n(\text{Ce}^{4+}) = 1 : 4$ 。(2) CuTeO₄ 中, Te 为 +6 价, Cu 为 +2 价, 均为最高价态, 不能继续失电子, 故反应 $2\text{CuTeO}_4 + 4\text{C} \xrightarrow{400 \sim 500^\circ\text{C}} \text{Cu}_2\text{Te} + \text{Te} + 4\text{CO}_2 \uparrow$ 中, 只有 C 是还原剂, C 由 0 价升高为 +4 价, 有 4 mol C 参与反应时转移 16 mol 电子, 故每消耗 1 mol CuTeO₄, 反应中转移电子的物质的量为 8 mol。(3) 由 $6\text{Cu}^+(\text{NO}_2) + 2\text{C}_2\text{H}_4 = 3\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cu}^+$ 知, Cu⁺(NO₂) 是氧化剂, N 由 +4 价降低到 0 价, 故每消耗 1 mol Cu⁺(NO₂), 转移电子数目为 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$ 。

7 **A** Na 与 O₂ 在常温下反应生成 Na₂O, 在点燃或加热条件下反应生成 Na₂O₂, **B** 错误; AlCl₃ 溶液在蒸干时会水解生成 Al(OH)₃ 和 HCl, HCl 受热挥发, 最终得不到无水 AlCl₃, **C** 错误; NO 与水不反应, **D** 错误。

8 **A** I₂ 无法置换出 HBr 中的 Br₂, **B** 错误; 电解 AlCl₃ 溶液生成 Al(OH)₃, 电解熔融 Al₂O₃(加冰晶石)制铝, **C** 错误; 煅烧 FeS₂ 生成 SO₂, **D** 错误。

核心串讲

【核心 1】 3 (1) ①b ② $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$ 防止氢气和氯气混合反应, 防止 OH⁻ 迁移到左室与氯气反应, 使 Na⁺ 迁移到右室生成 NaOH (2) ① $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$ ②富集 Br₂ ③过量的 SO₂ 循环进入吹出塔与溴反应, 使溴转化为 Br⁻ 进入废液

(3) ①坩埚 四氯化碳(或苯) 萃取、分液 ② $2\text{I}^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (4) ①石灰乳原料丰富, 成本低 ②制备干燥的 HCl 气体 ③ $\text{MgCl}_2(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{通电}} \text{Mg} + \text{Cl}_2 \uparrow$ (5) ①先通氨气, 再通二氧化碳 ② $\text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ (6) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ (7) $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{SO}_3$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ (8) ①烧碱溶液 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ② $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NaHCO}_3$ ③ $2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{熔融}) \xrightarrow[\text{冰晶石}]{\text{通电}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2 \uparrow$

检测反馈

- 1 **B** 甲烷在高温下分解得到炭黑, 与甲烷的热值(J/kg)大小无关, **B** 错误。
- 2 **D** 工业上用石灰乳吸收 Cl_2 制备漂白粉, 而不是澄清石灰水, **A** 错误; NH_3 催化氧化生成 NO , **B** 错误; SO_2 与水反应生成 H_2SO_3 , **C** 错误。
- 3 **B** 氨水足量, 应该生成正盐 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, **B** 错误。
- 4 **B** 废铁屑的主要成分为 Fe , Fe 和 Fe^{3+} 反应生成 Fe^{2+} , “过滤” 所得滤液中大量存在的离子有 Fe^{2+} 、 H^+ 、 Cl^- , **A** 错误; Cl_2 具有氧化性, 且不引入新杂质, “氧化” 时可使用新制氯水作氧化剂, **B** 正确; Fe^{3+} 水解生成氢氧化铁, 且蒸干会导致固体失 H_2O , 不能将 “氧化” 后的溶液蒸干来获得 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **C** 错误; SOCl_2 与水反应生成 SO_2 和 HCl , **D** 错误。
- 5 (1) $1.5 \quad 5\text{CeO}_{1.8} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{活性炭}} \text{CH}_3\text{OH} + 5\text{CeO}_2$ 或 $3\text{CeO}_2 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{活性炭}} \text{CH}_3\text{OH} + 5\text{CeO}_2$ (2) $2\text{Co}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + 10\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{活性炭}, 60^\circ\text{C}} 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{Co}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + 10\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{活性炭}, 60^\circ\text{C}} 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$ (3) 3 mol

解析: (3) 在该过程中, N 元素由 0 价降低为 -3 价, 故每生成 1 mol NH_3 , 转移 3 mol 电子。

破难点 1 陌生情境下方程式的书写

【3 年真题】

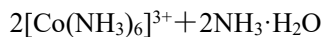
- 1 $\text{CO}_2 + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{通电}} \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{O}_2$
- 2 $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 3 $2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \xrightarrow[\text{高温、高压}]{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4 $\text{CH}_3\text{COO}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] + \text{NH}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}]$ (写 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 亦可)

【3 年模拟】

- 1 $3\text{NaClO} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- 2 $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$

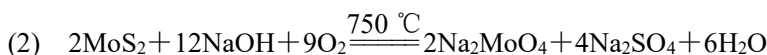
===== 难点精讲 =====

【难点 1】 典型案例：(1) H_2O_2 溶液 (2) $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_4^+ \xrightarrow[50 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}]{\text{活性炭}}$

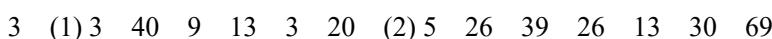
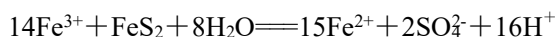
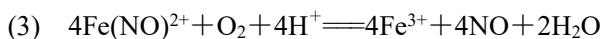


【难点 2】

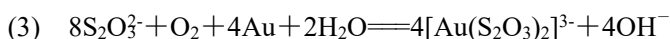
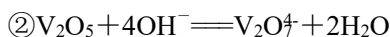
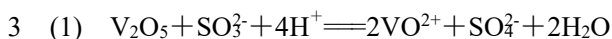
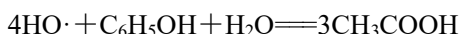
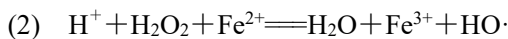
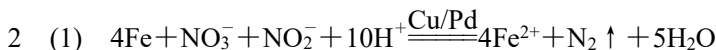
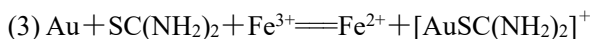
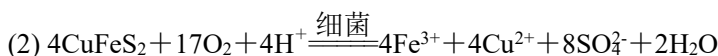
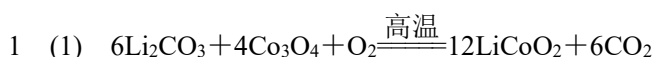
- 2 (1) $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{O}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 或
 $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{O}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



解析：碱性条件下足量的空气能把 -2 价硫氧化为 +6 价硫酸盐，可以与工业脱硫对应。



===== 检测反馈 =====



解析：(2) $\textcircled{2}$ 所得溶液中 $c(\text{钒元素}) = \frac{0.01 \text{ mol} \times 2}{0.2 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol/L}$ ，则 $-\lg c(\text{钒元素}) = 1$ ，

溶液中 $c(\text{OH}^-)=0.01 \text{ mol/L}$ ，则 $\text{pH}=12$ ，由图可知， $-\lg c(\text{钒元素})=1$ 、 $\text{pH}=12$ 时，+5 价 V 元素的存在形式为 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 。

微主题3 化学工艺流程

基础回归

1 A “高温焙烧”用到坩埚, B 错误; “高温焙烧”发生反应 $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{BaS} + 4\text{CO} \uparrow$, BaSO_4 作氧化剂, C 作还原剂, 氧化剂与还原剂的物质的量之比为 1:4, C 错误; 若用硫酸酸浸, 则生成 BaSO_4 沉淀, D 错误。

2 (1) 增大反应物接触面积, 加快反应速率, 提高烧渣浸出率 (2) 过量酸会增加沉淀过程中氨水的用量

名卷优选

【3 年真题】

1 D NaOH 溶液与 I_2 反应生成 I^- 、 IO_3^- 和水, 正确的离子方程式为 $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- = 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$, A 错误; 水与四氯化碳的混合液会分层, 应该通过分液分离, 通过过滤无法将水溶液与 CCl_4 分离, B 错误; 由图可知, 8 个顶点和 6 个面心上各含有 1 个 I^- , 利用均摊法可知, 1 个 AgI 晶胞中含有 I^- 的数目 $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, C 错误; 由于碘单质受热易升华, 则回收的粗碘可通过升华进行纯化, D 正确。

2 (1) ① O_2 将 -2 价硫元素氧化为 S, 促进酸浸反应正向进行, 提高 Zn^{2+} 浸出率 ② ZnO
(2) ① $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{ZnS} + 6\text{H}^+ \xrightarrow{60^\circ\text{C}} \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{Zn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$ ② 剩余 ZnS 被 As_2S_3 包裹, 使 ZnS 与 H_3AsO_3 反应的速率减慢; As_2S_3 水解生成 H_3AsO_3 ; As_2S_3 水解速率大于 ZnS 与 H_3AsO_3 反应的速率

解析: (1) ① 反应 $\text{ZnS} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{HS}^-$ 的平衡常数 $K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})}{K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{1.2 \times 10^{-13}} \approx 1.3 \times 10^{-11}$, 反应 $\text{ZnS} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ 的平衡常数 $K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})}{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{1.0 \times 10^{-7} \times 1.2 \times 10^{-13}} \approx 1.3 \times 10^{-4}$, 2 个反应正向进行程度均较小, 对比 $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 1.6 \times 10^{-24}$ 可知, 硫酸确实能促进 ZnS 的溶解, 但整体溶解量仍较少, 通入 O_2 后, O_2 能将 -2 价硫元素氧化为 S, 溶液中 $c(\text{H}_2\text{S})$ 减小, 促使酸浸反应正向进行程度增大, 进而提高 Zn^{2+} 浸出率。
② 不引入新杂质的同时还能消耗 H^+ 的氧化物是 ZnO 。(2) ① ZnS 、 As_2S_3 为沉淀, H_3AsO_3 为弱酸, 书写离子方程式时均不拆分为离子形式, 废液呈酸性, 产物中 Zn 元素以 Zn^{2+} 形式存在, 可用 H^+ 平衡电荷, 离子方程式见答案。

3 (1) $\frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] \cdot K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3) \cdot K_{\text{w}}^2}$ BD (2) $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{SO}_4^{2-}$ pH 增大, $c(\text{SO}_3^{2-})$ 增大, 氧化速率增大

解析: (1) 温度过高时, SO_2 在水中溶解度降低, 导致反应速率降低, 吸收 SO_2 效率降低, A 错误; 加快搅拌速率, 可使氧化镁浆料与 SO_2 充分接触, 吸收 SO_2 效率增大, B 正确; 降低通入 SO_2 的速率, 可使氧化镁浆料与 SO_2 充分接触, SO_2 的吸收率增大, 但会因反应速率降低而导致吸收 SO_2 效率降低, C 错误; 使用多孔球泡, 可增大氧化镁浆料与 SO_2 的接触

面积, 化学反应速率加快, 吸收 SO_2 效率增大, **D 正确**。(2) 由 $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{SO}_4^{2-}$ 知, 氧化速率与 SO_3^{2-} 、 O_2 的浓度有关, pH 的变化会影响 SO_3^{2-} 的浓度, pH 增大时, $c(\text{SO}_3^{2-})$ 增大, 氧化反应速率增大。

4 (1) 制得的催化剂产品中, NH_4^+ 比 Na^+ 更易除去

(2) ①提高反应温度, 延长浸出时间

②促进 NH_4VO_3 充分沉淀

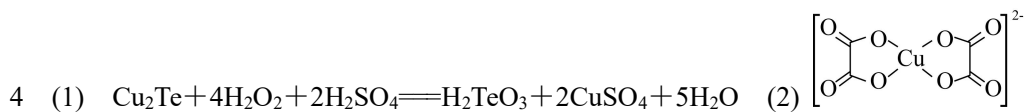
解析: (1) 在生成 H_3VO_4 沉淀时, Na^+ 与 NH_4^+ 均会被沉淀包裹, 通过洗涤无法除尽杂质离子, 高温灼烧可以去除 NH_4^+ , 但无法去除 Na^+ , 故反应选用 NH_4VO_3 溶液而不选用 NaVO_3 溶液。(2) ①本题限定条件是“加料完成”“一定搅拌速率”, 故不能从酸的浓度、固体颗粒大小、搅拌速率角度解答, 可以从反应温度和反应时间角度进行解答。②根据反应 $\text{NaVO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4\text{VO}_3 \downarrow + \text{NaCl}$ 知, NH_4Cl 的浓度越大, NH_4VO_3 沉淀越充分; 根据 $K_{\text{sp}}(\text{NH}_4\text{VO}_3) = c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{VO}_3^-)$ 知, $c(\text{NH}_4^+)$ 越大, $c(\text{VO}_3^-)$ 越小, VO_3^- 沉淀越彻底, V 元素利用率越高。

【3 年模拟】

1 **D** $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 中 Cu^{2+} 与 NH_3 形成配离子, 溶液中配离子电离出的 NH_3 很少, **A 错误**; 硝酸具有氧化性, 稍过量稀硝酸会导致还原步骤消耗更多 Na_2SO_3 , 浪费原料, 且产生 NO 污染空气, **B 错误**; “还原”时发生反应 $2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCl} \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, 溶液 pH 减小, **C 错误**。

2 **D** “焙烧”时, FeV_2O_4 和 O_2 发生氧化还原反应生成 Fe_2O_3 和 NaVO_3 , O_2 是氧化剂, FeV_2O_4 是还原剂, 根据得失电子守恒可得关系式 $4\text{FeV}_2\text{O}_4 \sim 5\text{O}_2$, **A 正确**; 加 H_2SO_4 调节 pH, 发生反应: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+ = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$, **B 正确**; VO_3^- 可能会被 Cl^- 还原影响产率, 同时有污染性 Cl_2 生成, **C 正确**; 沉钒后, 溶液中: $c(\text{VO}_3^-) \cdot c(\text{NH}_4^+) = K_{\text{sp}}(\text{NH}_4\text{VO}_3)$, **D 错误**。

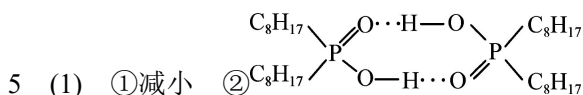
3 **D** SiO_2 不溶于硫酸, “酸浸”后滤渣为 SiO_2 , **A 错误**; 加入过量氨水, 生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 加入乙醇, 析出 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, **B 错误**; “沉铜”时, SO_2 将 +2 价的 Cu 还原为 +1 价, 以 CuNH_4SO_3 形式存在, 属于氧化还原反应, **C 错误**。



(3) 2.7×10^{-3} (4) $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{50^\circ\text{C}} \text{Te} \downarrow + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (5) 提高 H_2TeO_3 的还原率;

Na_2SO_3 会与“沉铜”后所得滤液中的酸反应生成 SO_2 , SO_2 从溶液中逸出

解析: (2) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 中的单键 O 给出孤电子对, Cu^{2+} 含有空轨道, 可接受电子对, 以 4 个配位键形成 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, 该配离子的结构式见答案。(3) 由方程式相加, 平衡常数相乘推知, 目标方程式的平衡常数 $K_1 = K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{\text{sp}}(\text{CuC}_2\text{O}_4) \cdot K = 5.0 \times 10^{-2} \times 1.5 \times 10^{-4} \times 2.0 \times 10^{-8} \times 1.8 \times 10^{10} = 2.7 \times 10^{-3}$ 。(5) 为提高 H_2TeO_3 的还原率, 加入的 Na_2SO_3 溶液必须过量; “沉铜”后所得滤液主要含有 H_2TeO_3 、 H_2SO_4 , Na_2SO_3 会与滤液中的酸反应生成 SO_2 并逸出, 则 Na_2SO_3 的实际投入量大于理论量。



(2) ① $\text{ScCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{ScOCl} + 2\text{HCl}$ ②增强导电性(合理即可) ③温度升高, NH_4Cl 的分解速率加快, 生成更多的 HCl , 抑制 ScCl_3 水解

$$(3) n(\text{ScCl}_3) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = 0.040\,00 \text{ mol/L} \times 23.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 9.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{ScCl}_3) + n(\text{ScOCl}) = c(\text{EDTA}) \cdot V'(\text{EDTA}) = 0.040\,00 \text{ mol/L} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{ScOCl}) = c(\text{EDTA}) \cdot V'(\text{EDTA}) - c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = (10.0 - 9.2) \times 10^{-4} \text{ mol} = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{钪的水解率} = \frac{n(\text{ScOCl})}{n(\text{ScOCl}) + n(\text{ScCl}_3)} \times 100\% = \frac{8.0 \times 10^{-5} \text{ mol}}{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}} \times 100\% = 8\%$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{如果写成: 钪的水解率} = \frac{n(\text{ScOCl})}{n(\text{ScOCl}) + n(\text{ScCl}_3)} \times 100\% = \\ \frac{0.040\,00 \text{ mol/L} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} - 0.040\,00 \text{ mol/L} \times 23.00 \times 10^{-3} \text{ L}}{0.040\,0 \text{ mol/L} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L}} \times 100\% = 8\% \text{也可} \end{array} \right\}$$

解析: (1) ① Sc^{3+} 与羟基电离出的 H^+ 进行离子交换, 萃取后溶液中 H^+ 浓度增大, pH 减小。②氢键是由已经与电负性很大的原子形成共价键的氢原子(如与 N、O、F 相连的氢)与另一个电负性很大的原子(如 N、O、F)之间形成的作用力, “...” 表示形成的氢键。(2) ② NaCl 、 KCl 均为强电解质, 可增强导电性。③ $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{ScCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ScCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{ScOCl} + 2\text{HCl}$, NH_4Cl 分解生成 HCl 可抑制 ScCl_3 水解。

核心串讲

【核心 1】例 1 (1) 搅拌、延长反应时间(合理即可) (2) 提高锌元素的总浸出率

(3) SO_4^{2-} 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 将固体粉碎、适当搅拌、适当升高温度等

【核心 2】例 2 (1) SiO_2 (2) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (3) 除去 Mg^{2+}

【核心 3】例 3 (1) 提高镍元素的浸出率 (2) ① B ② 0.01 mol/L (3) Na_2SO_4

解析: (1) 稍过量的 H_2SO_4 可以充分溶解红土镍矿, 提高镍元素的浸出率。(2) ①由图可知, 在 pH 约为 6.0 时, 镁的去除率较高且镍的损失率较低。pH 约为 5.0 时, 镁的去除率低, 而 pH 约为 6.5 时, 镁的去除率变化不明显而镍的损失率较高。② $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-) = 7.4 \times 10^{-11}$, $c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}{c^2(\text{F}^-)} \leq 7.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 得 $c(\text{F}^-) \geq 0.01 \text{ mol/L}$ 。(3) “沉镍”

反应为 $\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 溶液可以在“沉铁”时使用。

【核心 4】例 4 (1) 趁热过滤 防止 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水 (2) 蒸发浓缩、降温结晶 (3) pH 在 5 左右时, 钴、锂的分离效率最高 (4) 富集钼酸根离子(或将钼酸根离子和其他杂质分离)

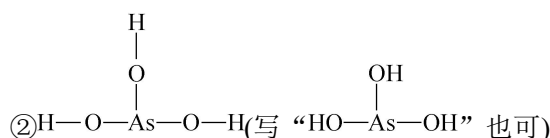
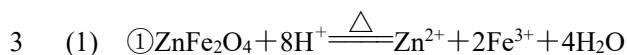
检测反馈

1 B NH_3 在水中的溶解度大, 侯氏制碱法应先通氨气, 后通二氧化碳, B 错误。

2 (1) 3d^9 (2) 增大氧气的溶解度, 加快化学反应速率 (3) 适当增大溶液 pH, 促

使萃取反应的平衡正向移动, 提高铜的萃取率 (4) $3\text{Fe}^{3+} + \text{Na}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{MgO} \rightleftharpoons \text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \downarrow + 3\text{Mg}^{2+}$ (5) 1:3 (6) 9.3 (7) 93.67%(计算过程见解析)

解析: (2) “氧压浸出”通入氧气时, 加压的目的是增大溶液中氧气浓度, 加快氧气氧化 Fe^{2+} 的速率。(5) 由均摊法知, 晶胞中, Mg 个数 $= 8 \times \frac{1}{8} = 1$, Ni 个数 $= 6 \times \frac{1}{2} = 3$, 该晶体中 Mg 和 Ni 的原子个数之比为 1:3。(6) Ni^{2+} 沉淀完全时, $c(\text{Ni}^{2+}) \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 由 $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2] = c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$, 则溶液 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]}{c(\text{Ni}^{2+})}} = \sqrt{\frac{4 \times 10^{-15}}{1 \times 10^{-5}}} \text{ mol/L} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $\text{pOH} = 5 - \lg 2 = 5 - 0.3 = 4.7$, $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.7 = 9.3$ 。(7) 已知 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{NiY}^{2-} + 2\text{H}^+$, 则 $n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.050 \text{ mol/L} \times 50.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.500 \text{ mol} \times 10^{-3}$, 粗品中 $n(\text{Ni}^{2+}) = 2.500 \text{ mol} \times 10^{-3} \times \frac{100.0 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} = 1.000 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 粗品中 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的纯度 $= \frac{1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 281 \text{ g/mol}}{3.000 \text{ g}} \times 100\% \approx 93.67\%$ 。

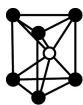


③液固体积质量比大于 4.5 mL/g 时, 平衡 $\text{PbCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_4]^{2-}$ 左移使 PbCl_2 溶解量减小的幅度大于水量增多使 PbCl_2 溶解量增加的幅度, 使得 Pb 浸出率降低

(2) ①将 Fe^{3+} 还原为难萃取的 Fe^{2+} , 将溶液中的 PbCl_2 及 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 转化为 PbS 沉淀、 H_3AsO_3 转化为 As_2S_3 沉淀除去 ②6

(3) pH 过大, In^{3+} 和 Zn^{2+} 会形成氢氧化物沉淀; pH 过小, TBP 与 H^+ 结合, 影响 In^{3+} 和 Zn^{2+} 的萃取

解析: (1) ③向反应体系中加入水, 使液固体积质量比增大。液体体积增大, 水量增多, PbCl_2 溶解量增加, 铅浸出率增高; 液固体积质量比增大, 水量增多, 导致 $c(\text{Cl}^-)$ 减小, 导致平衡 $\text{PbCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_4]^{2-}$ 左移, 铅浸出率降低; 由图 1 可知, 液固体积质量比大于 4.5 mL/g 时, 铅浸出率降低, 说明平衡 $\text{PbCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_4]^{2-}$ 左移导致铅浸出率降低的幅度大于水量增多导致 PbCl_2 溶解量增加的幅度。(2) ①根据流程图“还原硫化”的产物有 S、PbS、 As_2S_3 可知, 加入 FeS 的目的是提供 S^{2-} 与 PbCl_2 、 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 、 H_3AsO_3 反应生成 PbS、 As_2S_3 , 由已知②可知, “萃取”为了得到 In^{3+} , 减少杂质, 需要提前将 Fe^{3+} 转化 Fe^{2+} , S^{2-} 可将易与 TBP 配位的 Fe^{3+} 还原为难萃取的 Fe^{2+} 。②由图 2 知, S^{2-} 处于 FeS 晶胞 $\frac{1}{4}$ 体积的体心处, 如图:



, S^{2-} 的配位数为 6, 由化学式 FeS 知, Fe^{2+} 的配位数也为 6。(3) 根据已知②可知, $c(\text{H}^+)$ 过高, TBP 会与 H^+ 结合, 不利于 In^{3+} 和 Zn^{2+} 的萃取, $c(\text{OH}^-)$ 过高, In^{3+} 和 Zn^{2+} 会形成氢氧化物沉淀。

破难点 2 滴定计算 热重分析计算

名卷优选

【3 年真题】

1 2 : 1

$$n[\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3] = \frac{8.84 \times 10^{-3} \text{ g}}{221 \text{ g/mol}} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol}, \text{ 碱式碳酸盐受热时先失水, 后失去 } \text{CO}_2, \text{ 最}$$

终转化为金属氧化物, Nd 不损失, 则 $n(\text{Nd}^{3+}) = 4 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 所得固体产物可表示为 $\text{Nd}_a\text{O}_b(\text{CO}_3)_c$, 下一阶段应该失去 CO_2 , 则 $n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{CO}_2) = \frac{(7.60 - 6.72) \times 10^{-3} \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 2 \times 10^{-5}$

mol, $\text{Nd}_a\text{O}_b(\text{CO}_3)_c$ 中, $n(\text{Nd}^{3+}) : n(\text{CO}_3^{2-}) = (4 \times 10^{-5} \text{ mol}) : (2 \times 10^{-5} \text{ mol}) = 2 : 1$

2 Fe_2O_3

设固体产物的化学式为 FeO_x , $M(\text{FeS}_2) = 120 \text{ g/mol}$, 则 $M(\text{FeO}_x) = 120 \text{ g/mol} \times 66.7\% = 80.04 \text{ g/mol}$, 则 $56 + 16x = 80.04$, $x \approx \frac{3}{2}$, 即固体产物为 Fe_2O_3

$$3 \quad n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.1000 \text{ mol/L} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

根据物质转换和电子得失守恒关系:



$$n(\text{Cl}) = 0.5n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

氯元素的质量:

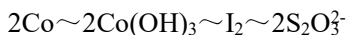
$$m(\text{Cl}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 35.5 \text{ g/mol} = 0.03550 \text{ g},$$

$$\text{该样品的有效氯} = \frac{0.03550 \text{ g} \times 2}{1.1200 \text{ g} \times \frac{25.00 \text{ mL}}{250.0 \text{ mL}}} \times 100\% \approx 63.39\%,$$

该样品的有效氯大于 60%, 故该样品为优质品。

【3 年模拟】

1 20%



$$25.00 \text{ mL 溶液中}, n(\text{Co}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L} \times 24.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.400 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$250 \text{ mL 溶液中}, n(\text{Co}) = 2.400 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{250 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} = 2.400 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$m(\text{Co}) = 2.400 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 59 \text{ g/mol} = 1.416 \text{ g},$$

$$\text{钴的质量分数} = \frac{1.416 \text{ g}}{7.0800 \text{ g}} \times 100\% = 20\%$$

2 95.52%

$$25.00 \text{ mL 溶液中}: n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0200 \text{ mol/L} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{CuCl}) = n(\text{Fe}^{2+}) = 6n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{CuCl 的质量分数} = \frac{2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 99.5 \text{ g/mol} \times \frac{250 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}}}{2.50 \text{ g}} \times 100\% = 95.52\%$$

3 3 : 4

假设 MnCO_3 的物质的量为 1 mol, 即质量为 115 g, 则 Mn 的质量为 55 g, 770 °C 时, 由图可知, 固体残留率为 66.38%, 则剩余固体的质量 = $115 \text{ g} \times 66.38\% = 76.337 \text{ g}$, 根据 Mn 元素守恒, $m(\text{Mn}) = 55 \text{ g}$, $m(\text{O}) = 76.337 \text{ g} - 55 \text{ g} = 21.337 \text{ g}$, $n(\text{Mn}) : n(\text{O}) = \frac{55}{55} : \frac{21.337}{16} \approx 3 : 4$

4 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$

$M[\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] = 604 \text{ g/mol}$,

设起始固体质量为 604 g, a 点剩余固体质量 $m = 604 \text{ g} \times 76.16\% \approx 460 \text{ g}$, 则剩余物质的 M 为 460 g/mol, 因为 a 点到 b 点无 H_2O 生成, 所以该物质为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$

检测反馈

1 72%

$\text{TiO}_2 \sim \text{TiO}^{2+} \sim \text{Ti}^{3+} \sim \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$,

$n(\text{TiO}_2) = 0.100 \text{ mol/L} \times 18.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.800 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$w(\text{TiO}_2) = \frac{1.800 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 80 \text{ g/mol}}{0.200 \text{ g}} \times 100\% = 72\%$

2 80

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

1 6

$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{0.200 \text{ mol/L} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L}}{6} = \frac{5}{6} \times 10^{-3} \text{ mol}$

则 100 mL 废水中, 与废水反应的 $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.100 \text{ mol/L} \times 10.00 \times 10^{-3} \text{ L} - \frac{5}{6} \times 10^{-3} \text{ mol}$
 $= \frac{1}{6} \times 10^{-3} \text{ mol}$

1 L 废水水样中被还原的 $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{6} \times 10^{-2} \text{ mol}$

$2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \sim 3\text{O}_2$ 可求出废水中化学耗氧量即 COD,

$\text{COD} = \frac{3 \times 32}{2} \times \frac{1}{6} \times 10^{-2} \times 10^3 (\text{mg/L}) = 80 \text{ mg/L}$

3 (1) 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂, 生成的 MnCO_3 在煅烧时产生大量气体, 使制得的脱硫剂疏松多孔, 吸附性更强或与 SO_2 接触面积更大

(2) 1.33

设 MnCO_3 的物质的量为 1 mol

770 °C 时, $m(\text{剩余固体}) = 1 \text{ mol} \times 115 \text{ g/mol} \times 66.38\% = 76.337 \text{ g}$

其中 $n(\text{Mn}) = 1 \text{ mol}$

$n(\text{O}) = \frac{76.337 \text{ g} - 55 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} \approx 1.33 \text{ mol}$

$n(\text{Mn}) : n(\text{O}) = 1 : 1.33 = 1 : x$

故 $x = 1.33$

4 755 °C

设 $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 1 mol, 根据 Pr 守恒可得:

$$n(\text{Pr}_6\text{O}_{11}) = \frac{1}{3} \text{ mol}, \quad m(\text{Pr}_6\text{O}_{11}) = \frac{1}{3} \text{ mol} \times 1\,022 \text{ g/mol} \approx 340.7 \text{ g}$$

$$\frac{m(\text{Pr}_6\text{O}_{11})}{m[\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]} = \frac{340.7 \text{ g}}{606 \text{ g}} \times 100\% \approx 56.22\%$$

因此制备 Pr_6O_{11} 最适宜的温度为 755 °C

【3年真题】

- 1 (1) 防止生成积碳: $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的比热容较大, 吸收反应放出的热量, 抑制温度升高
 (2) KHCO_3 K_2CrO_4 具有强氧化性, 使钢制吸收塔内壁形成致密的氧化膜

解析: (1) 由题给信息知“催化作用受接触面积和温度等因素的影响”, 分析过量 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 对低温型催化剂活性影响时可从这2个角度分析。接触面积角度: 过量的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 能促进反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 正向进行, 消除催化剂表面积碳, 使反应物与催化剂有较大的接触面积, 能维持催化剂的活性。温度角度: 已知合成气变换反应是放热反应且反应器是绝热的, 而催化剂只有在特定温度范围内才具有高活性, 结合 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的比热容较大知, 过量的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 能吸收反应放出的热量, 使体系温度维持在一定范围内, 催化剂可保持高活性。(2) “脱碳”即脱除 CO_2 , 该过程发生的反应为 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3$, 当 K_2CO_3 溶液浓度偏高时, 相同体积的溶液中会生成较多的 KHCO_3 , 导致 KHCO_3 因过饱和而结晶析出, 从而堵塞设备。

- 2 (1) Fe_2O_3 溶于盐酸, $c(\text{H}^+)$ 减小, Fe^{3+} 水解进入滤渣
 (2) $c(\text{OH}^-)$ 增大, SO_4^{2-} 量增多, $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ 量增多, 萃取正向进行程度增加
 3 $c(\text{OH}^-)$ 越大, FeS 表面吸附的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的量越少, FeS 溶出量越少, $\text{Cr}(\text{VI})$ 中 CrO_4^{2-} 物质的量分数越大

解析: 在 $\text{pH}=4\sim 7$ 的水溶液中, 纳米 FeS 颗粒表面带正电荷, $c(\text{OH}^-)$ 越大, 被 FeS 吸附的 OH^- 越多, 被 FeS 吸附的 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 越少, CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 FeS 反应速率减慢; 在弱酸性溶液中, 发生反应 $\text{FeS} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$, $c(\text{OH}^-)$ 越大, $c(\text{Fe}^{2+})$ 越小, 与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应速率越慢; 含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的溶液中存在平衡: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, $c(\text{OH}^-)$ 越大, $c(\text{H}^+)$ 越小, 平衡逆向移动程度越大, 导致 CrO_4^{2-} 的含量上升, CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 所带负电荷相等, 均可被带正电的纳米 FeS 颗粒吸附, 但 CrO_4^{2-} 比 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 含铬量小, 故会导致处理 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的速率变慢。

【3年模拟】

- 1 (1) ①< ② $c(\text{H}^+)$ 减小, 萃取正向进行程度增大, 萃取率上升; 当 pH 大于 3, 部分 La^{3+} 水解生成不能被萃取的 $\text{La}(\text{OH})_3$, 萃取率下降 (2) ① $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$
 ②强酸性环境, 抑制 Al^{3+} 的水解, 主要以 Al^{3+} 形式存在; 强碱性环境, Al 元素主要以 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 形式存在

2 (1) ①温度升高, CaO_2 发生副反应, 使参与还原 NaClO_3 的 CaO_2 量减少 ②温度升高, CaO_2 将 ClO_3^- 还原为 Cl_2 (或 Cl_2O), ClO_2 分解产生 Cl_2 和 O_2 (2) ①温度过高 LiHCO_3 分解产生 Li_2CO_3 沉淀, 与 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 一同被过滤 ②温度过高 PO_4^{3-} 水解, 使 PO_4^{3-} 浓度减小 (3) ①催化剂活性下降, 反应速率减小; NH_3 与 O_2 发生反应生成 NO ② SO_2 会被 (V_2O_5) 催化氧化为 SO_3 , SO_3 与 NH_3 作用生成 NH_4HSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 覆盖(沉积)在催化剂的表面, 大大减小了催化剂和反应物的接触面积[或 SO_2 与 NH_3 作用生成 NH_4HSO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 最终被氧化为 NH_4HSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 覆盖(沉积)在催化剂的表面, 大大减小了催化剂和反应物的接触面积]

3 (1) ①破坏玻璃体结构, 并与其中的 Ga_2O_3 反应, 有利于提高镓的提取率 ②防止 NaGaO_2 水解产生 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 沉淀而降低镓的浸出率 ③ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀析出时, 部分镓元素被包裹、吸附 (2) ① $8\text{H}_2\text{S} + 16\text{Fe}^{3+} = \text{S}_8 \downarrow + 16\text{Fe}^{2+} + 16\text{H}^+$ ②高于 112°C 时, 覆盖在闪锌矿表面的 S_8 熔化, 有利于锌元素浸出(或低于 112°C 时, S_8 会在水中以固体析出, 覆盖在闪锌矿表面, 阻碍锌元素浸出) ③随着酸浓度增大, 硫元素转化为 H_2S 逸出, 导致硫的氧化率降低 (3)

① $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 + 2\text{ZnMnO}_3 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} 2\text{ZnO} + 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ② MnSO_4 高温(850°C)分解产生 SO_2 等气体, 生成多孔 MnO_2 和 ZnO (或生成多孔 ZnMnO_3), 增加了脱硫剂的比表面积 ③水分子吸附在脱硫剂表面, 增加了羟基, 有利于 H_2S 的脱除

解析: (2) ②由题干“低于 112°C 时, S_8 在水溶液中呈固态”, 可推测高于 112°C 时, S_8 熔化, 不再覆盖在闪锌矿表面, 锌元素浸出率提高。③首先要明白: FeS 、 ZnS 与酸反应生成 H_2S , 部分 H_2S 与 Fe^{3+} 反应, 部分 H_2S 逸出溶液, 不是所有的 H_2S 均与 Fe^{3+} 反应。当酸浓度过大时, 来不及与 Fe^{3+} 反应而逸出溶液的 H_2S 的比例增大, 导致硫的氧化率降低。(3) ③已知: 脱硫剂表面形成羟基, 有利于 H_2S 的脱除, 故水分子吸附在脱硫剂表面, 可增加羟基数目, 有利于 H_2S 的脱除。

检测反馈

1 (1) 28 (2) pH 越大, Ca^{2+} 形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体析出, Ca^{2+} 浓度减小, 生成的 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀减少[或 pH 越大, 吸收空气中 CO_2 生成的 CO_3^{2-} 浓度越大, 部分 Ca^{2+} 被 CO_3^{2-} 沉淀从而导致 Ca^{2+} 浓度减小, 生成的 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀减少或部分 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀转化为 CaCO_3 , 从而使溶液中砷含量增大]

(3) ①温度升高, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度减小, Ca^{2+} 浓度减小, 生成的 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀减少[或温度升高, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 溶解度增大]

②生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体吸附并沉淀溶液中的含砷物质



解析: (1) 已知存在如下转化关系: $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \overset{+3}{\text{As}}_2\overset{-2}{\text{O}}_3 + \overset{+4}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_2$, 假设 As_4S_4 中 As、S 元素的化合价均为 0, 则 As_4S_4 中 As、S 共升高 $4 \times 3 + 4 \times 4 = 28$ 价, O_2 中 O 共降低 4 价,

依据得失电子守恒和原子守恒配平化学方程式为 $\text{As}_4\text{S}_4 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$, 故 1 mol As_4S_4 氧化生成 As_2O_3 和 SO_2 , 转移电子的物质的量为 28 mol。(2) “沉砷”时, 发生的反应为 $3\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{AsO}_4^{3-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$, pH>12 时, pH 越大, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ 正向进行程度越小, $c(\text{Ca}^{2+})$ 越小, 故溶液中砷的去除率越低; 也可能是随着 pH 增大, 吸收空气中 CO_2 的量增多, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 增多, 部分 Ca^{2+} 跟 CO_3^{2-} 结合生成 CaCO_3 , $c(\text{Ca}^{2+})$ 越小, 故溶液中砷的去除率越低; 也可能是部分 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀转化为 CaCO_3 。(3) ① $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度随温度升高而减小, 温度越高, $c(\text{Ca}^{2+})$ 减小, 溶液中砷的去除率越低; 也可能是 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 溶解度随着温度的升高而增大。②其他条件一定, 若同时加入少量 FeCl_3 溶液, 所得溶液中砷的去除率进一步增大, 原因之一是部分 AsO_4^{3-} 会与 Fe^{3+} 结合生成 FeAsO_4 沉淀; 另一个原因

是初始 Fe^{3+} 浓度较低，在快速反应过程中， Fe^{3+} 在高 pH 环境下会迅速水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体（而非直接沉淀），能短暂形成胶体分散系，胶体具有吸附性，能吸附并沉淀溶液中的含砷物质。

2 (1) 冷却至室温，加入乙醇 AgNO_3 溶液和稀硝酸 (2) pH 过低， H_4Y 电离出的 Y^{4-} 浓度小（或 pH 过低， H_4Y 在水中溶出量小），pH 过高， Fe^{3+} 转为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，溶液中 Fe^{3+} 浓度减小

3 (1) $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 4\text{Fe} \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$ (2) 还原剂 Fe 的量减少；减少 Fe 表面与废水的接触面积；Fe-C 微原电池数目减少（任写其中两点） (3) 在铁炭中加入镍，形成 Ni-Fe 微原电池和 Ni-C 微原电池，加快反应速率

解析：(1) 由图 2 知，当 pH=2 时， NH_4^+ 的选择性大于 N_2 ，故主要含氮产物为 NH_4^+ ，离子方程式见答案。(2) 铁炭质量比减小，即铁减少，反应 $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 4\text{Fe} \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$ 中还原剂的量减少，则被还原的 NO_3^- 的量减少；构成 Fe-C 原电池的量也在减少，还原的 NO_3^- 的速率也在减慢；Fe-C 混合物中 Fe 减少，则吸附在 Fe 上的 NO_3^- 也在减少，因而 NO_3^- 去除率减小。

主题3 反应原理与规律

微主题4 反应热 电化学

基础回归

1 Si(s) 和 HCl(g) 的总能量 $-\text{SiHCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的总能量 $3E(\text{Si—Cl}) + E(\text{Si—H}) + E(\text{H—H}) - 2E(\text{Si—Si}) - 3E(\text{H—Cl})$

2 反应 $\Delta H < 0$

3 -136.2

解析: 根据盖斯定律, $\frac{\textcircled{1} \times 3 + \textcircled{2}}{2}$ 即可得到目标反应, 则 $\Delta H = \frac{-116.1 \times 3 + 75.9}{2} \text{ kJ/mol} = -136.2 \text{ kJ/mol}$ 。

4 **C** 由图可知, 有机物失去电子发生氧化反应并生成二氧化碳, 则 **M** 为负极, 发生氧化反应, **A 错误**; 电池工作时, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 得到电子发生还原反应生成 Cr^{3+} , 电极反应式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, 故 **N** 极附近溶液 pH 增大, **B 错误**; 有机物失去电子发生氧化反应并生成二氧化碳, **M** 极发生的电极反应为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n - 24n\text{e}^- + 7n\text{H}_2\text{O} = 6n\text{CO}_2 \uparrow + 24n\text{H}^+$, **C 正确**; 根据得失电子守恒可知, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 2\text{Cr}^{3+} \sim 6\text{e}^-$, 则处理 $0.1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 时, 有 0.6 mol H^+ 从交换膜左侧向右侧迁移, **D 错误**。

5 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$

分离氯气和氢气 防止 OH^- 迁移, 避免氯气与碱反应 允许 Na^+ 迁移, 获得 NaOH 溶液

名卷优选

【3年真题】

1 ③

2 5

解析: $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$, 计算该反应的 ΔH 需 $\text{C}\equiv\text{O}$ 、 H—H (反应物 CO 、 H_2)、 C—O 、 C—H 、 O—H (生成物 CH_3OH), 共 5 种化学键的键能数据。

3 $+82.4 - 82.4 - 247.1$ 反应 I $-$ 反应 II $\times 2$

4 **C** 电池工作时, MnO_2 为正极, 得到电子, 发生还原反应, **A 错误**; 电池工作时, OH^- 通过隔膜向负极移动, **B 错误**; 环境温度过低, 化学反应速率下降, 不利于电池放电, **C 正确**; 由电极反应式 $\text{MnO}_2 + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{MnOOH} + \text{OH}^-$ 可知, 反应中每生成 1 mol MnOOH , 转移电子数为 6.02×10^{23} , **D 错误**。

5 铁还原 AgCl 为 Ag , 形成 Fe-Ag 原电池, 不与铁圈直接接触的 AgCl 在正极 Ag 表面得到电子被还原为 Ag

解析: 不直接接触的转化应该考虑形成原电池, 该题中存在铁和银两个电极, 有盐酸作为电解质, 故可以形成 Fe-Ag 原电池, 正极 AgCl 得到电子生成 Ag , 电极反应式为 $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ 。

6 (1) 减少文物与 O_2 的接触; 增大 $c(\text{OH}^-)$, 抑制 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ 反应正向进行 (2) ①液滴中心出现蓝色沉淀, 液滴边缘溶液显红色 ② Fe^{2+} 、 Fe^{3+}

解析: (1) 吸氧腐蚀时正极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$, 根据化学平衡移动原理,

碱性溶液中, OH^- 浓度较大, 会抑制 O_2 得电子, 使吸氧腐蚀的速率减慢; OH^- 浓度增大, 增大了溶液的极性, 降低非极性 O_2 的溶解度, 减少了文物与 O_2 的接触, 减缓吸氧腐蚀。(2) ①由题图知, 液滴边缘生成 OH^- , 酚酞遇到 OH^- 变红; 液滴中间生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液反应生成特征蓝色沉淀, 则实验现象为液滴中心出现蓝色沉淀, 液滴边缘溶液显红色。

②由铁在盐水(NaCl 溶液)中腐蚀实验的试剂和反应机理知, 溶液中的主要阳离子是 Na^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} [O_2 能进一步将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 部分 Fe^{3+} 转化成 FeOOH], 由于胶核会优先吸附与其组成相关的阳离子, 故铁的氢氧化物形成带正电荷的胶粒时吸附的主要阳离子是 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。

7 **A** 由图可知, 电极 a 是电子流出的一极, 发生失电子的氧化反应: $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}^-=\text{O}_2\uparrow+4\text{H}^+$, **A 正确**; 阳离子的迁移方向和电子的迁移方向一致, 电子由电极 a 流向电极 b, 则 H^+ 通过质子交换膜从左室(a 极区)移向右室(b 极区), **B 错误**; 总反应为电解水, 水的量减少, 导致 H_2SO_4 溶液的浓度变大, pH 减小, **C 错误**; 由 $2\text{e}^-\sim\text{H}_2$ 知, 外电路每通过 0.01 mol 电子, 电极 b 上产生 0.005 mol H_2 , **D 错误**。

8 ①②

解析: ①阳极失去电子, 电解水时, 在阳极得到氧气, 错误; ②可逆电池放电时, 反应物在正极得到电子, 题给电极反应式为负极反应式, 错误。

9 (1) H_2 (2) $10\text{HCO}_3^-+8\text{e}^-=\text{CH}_4\uparrow+9\text{CO}_3^{2-}+3\text{H}_2\text{O}$

(3) 每生成 1 mol C_2H_4 转移 12 mol 电子, 每生成 1 mol HCOO^- 转移 2 mol 电子, 当电解电压为 U_3 V 时, 生成 C_2H_4 和 HCOO^- 的法拉第效率分别为 24% 和 8%,

$$\text{则 } \frac{FE\%(\text{C}_2\text{H}_4)}{FE\%(\text{HCOO}^-)} = \frac{12 \times n(\text{C}_2\text{H}_4)}{2 \times n(\text{HCOO}^-)}, \quad \frac{n(\text{C}_2\text{H}_4)}{n(\text{HCOO}^-)} = \frac{24 \times 2}{8 \times 12} = 1:2$$

【3 年模拟】

1 ③④

2 反应 $\Delta H < 0$

3 (1) +165 (2) $\Delta H_3 - \Delta H_2$ 或 $\Delta H_1 + \Delta H_3 - \Delta H_4$

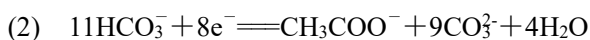
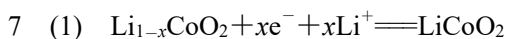
解析: (1) 根据盖斯定律, ①+②可得目标热化学方程式, 则 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = [+206 + (-41)] \text{ kJ/mol} = +165 \text{ kJ/mol}$ 。

4 **D** Zn 失去电子, 作负极, **A 错误**; 原电池中, 阳离子移向正极, **B 错误**; MnO_2 作氧化剂, 发生还原反应, **C 错误**; 温度较低时, 反应速率较慢, 不利于电池的放电, **D 正确**。

5 铁粉置换出铜形成 Fe-Cu 原电池, 增大了 $c(\text{Fe}^{2+})$, Cr(VI) 去除率增大

解析: 用“铁粉还原法”处理废水中的 Cr(VI) 时, 加入 Cu^{2+} 后, Fe 将 Cu^{2+} 还原生成 Cu , Fe 、 Cu 可构成原电池, 随着 Cu^{2+} 浓度由 0 升高至 15 mg/L, 废水中形成很多微小的原电池, 加快了 Fe^{2+} 的生成速率, 使 Cr(VI) 的去除率增大。

6 **D** 由图可知, Ca^{2+} 移向 N 极, 则 N 极为阴极, M 极为阳极, Cl^- 在阳极放电生成 Cl_2 , 有黄绿色气体生成, **A 正确**; N 极为 H^+ 放电生成 H_2 , 水电离出的 OH^- 与通入的 CO_2 反应生成 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 生成 CaCO_3 沉淀, 故 N 极处 H^+ 、 OH^- 的浓度基本不变, pH 不变, **B 正确**; 由两极反应式知, M 极生成 Cl_2 , N 极生成 H_2 , 同时还有 CaCO_3 沉淀生成, **C 正确**; 未指明标准状况, 无法计算气体体积, **D 错误**。

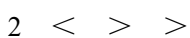
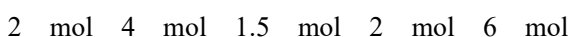


(3) 当电流强度大于 4A 时, 随着电流强度的增大, Cl^- 放电生成了更高价态的酸根(或 OH^- 参加放电), 溶液中 ClO^- 浓度减小, NO 的去除率降低

解析: (3) 由图可知, NO 去除率降低时, ClO^- 浓度也降低, ClO^- 浓度降低的原因可能是电流强度过大发生其他副反应, 如 Cl^- 、 ClO^- 都可以在阳极放电, 氯元素被氧化为更高价态的酸根, OH^- 也在阳极竞争放电。溶液中 ClO^- 浓度减小, NO 去除率降低。

核心串讲

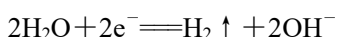
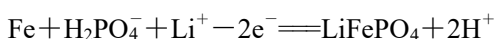
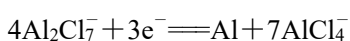
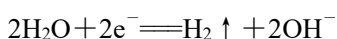
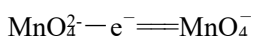
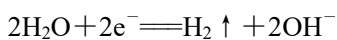
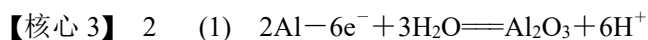
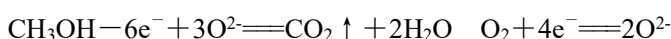
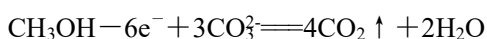
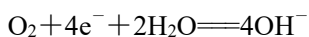
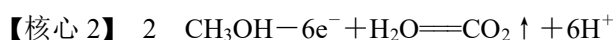
【核心 1】 1 生成物总能量—反应物总能量 反应物总键能—生成物总键能 $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \Delta H_1 + 3\Delta H_2 - \Delta H_3$

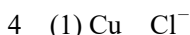
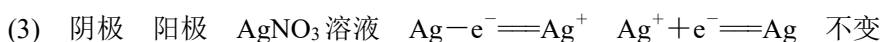
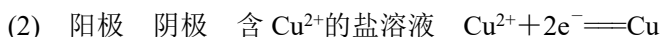
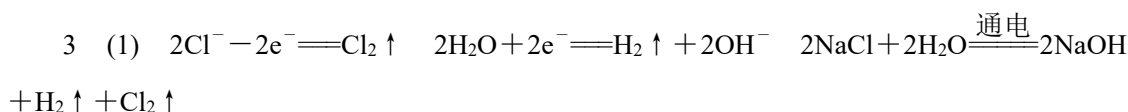
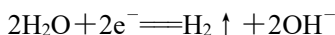
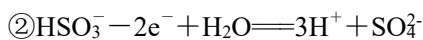
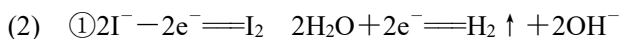


4 旧化学键断裂与新化学键形成 吸收 反应物 产物

例 1 (1) 碳碳双键中 σ 键键能大, 不易断裂; π 键键能小, 易断裂 (2) B

例 2 (1) CO 断开 CO 分子中第一个 π 键所需要的能量($1072 \text{ kJ/mol} - 745 \text{ kJ/mol} = 327 \text{ kJ/mol}$)比断开 N_2 分子中第一个 π 键所需要的能量($946 \text{ kJ/mol} - 418 \text{ kJ/mol} = 528 \text{ kJ/mol}$)小 (2) CO_2 中 $\text{C}=\text{O}$ 的键能较高, 断裂需要较高能量; 乙烷分子中 $\text{C}-\text{H}$ 的键能大于 $\text{C}-\text{C}$ 的键能, 难点是选择合适的催化剂在 $\text{C}-\text{H}$ 断裂的同时 $\text{C}-\text{C}$ 不断裂



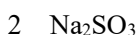


例 3 (1) 柠檬酸根离子与 H^+ 结合, 减少 H^+ 在阴极放电; 防止 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} (2) pH 从 5 变化到 3 时, 溶液中 H^+ 浓度逐渐增大, 析氢反应速率增大, 且 H_2 阻碍 NO_3^- 吸附到催化剂表面, 使 NO_3^- 还原的速率下降, NH_4^+ 产率降低

5 正极 负极 阴极 阳极

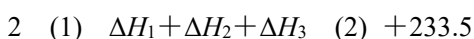
【核心 4】 1 (2) NaOH (3) ① NaOH 稀溶液 高浓度 H_2SO_4 ② 阳离子 阴离子

解析: 左池产生 NaOH, 应通过 NaOH 稀溶液, 右池加入稀硫酸得到高浓度的 H_2SO_4 , 故中间池加入的 Na_2SO_3 溶液中 Na^+ 向左池移动形成 NaOH, SO_3^{2-} 向右池移动失去电子转化为 SO_4^{2-} , 故左边的离子交换膜为阳离子交换膜, 右边为阴离子交换膜。



检测反馈

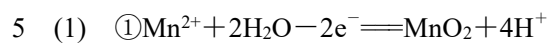
1 B 该反应为气体物质的量减小的反应, 故 $\Delta S < 0$, A 错误; 平衡常数为生成物浓度的系数幂与反应物浓度的系数幂之比, B 正确; 热效应 $\Delta H = \text{反应物总键能} - \text{生成物总键能} = [2E(\text{C}=\text{O}) + 4E(\text{H}-\text{H})] - [4E(\text{C}-\text{H}) + 4E(\text{O}-\text{H})]$, C 错误; 由 $\Delta H - T\Delta S < 0$, $\Delta S < 0$ 知, $\Delta H < 0$, 该反应为放热反应, 升高温度不能提高 H_2 的平衡转化率, 反应条件可改为低温、高压和催化剂, 催化剂的作用是使低温下的反应速率增大, 节省反应时间, D 错误。



解析: (1) 由盖斯定律知, I + II + III 可得目标热化学方程式, 则 $\text{C}(\text{s}) + \text{CaO}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ 。(2) 由盖斯定律知, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +233.5 \text{ kJ/mol}$ 。

3 B 电极 a 为负极, 电极 b 为正极, 放电时, 电子由电极 a 经外电路流向电极 b, A 错误; 电极 a 的电极反应式为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+$, B 正确; 未指明标准状况, 无法计算 O_2 的体积, C 错误; 左室溶液中含硫酸, 须先用 NaOH 溶液将待检液调成碱性, 在碱性条件下, 醛基可以被弱氧化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 氧化, 加热反应, 最终生成砖红色沉淀, D 错误。

4 D 电解池工作时, 阴离子 (OH^-) 由左室(阴极区)通过隔膜向右室(阳极区)移动, A 错误; M 极上: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOO}^-$, C 元素的化合价降低 2, 则 M 极为阴极, N 极为阳极, B 错误; N 极为阳极, 是失去电子的一极, 故阳极反应式中应该 “ -4e^- ”, C 错误; M 极上: $\text{CO}_2 \sim 2\text{e}^- \sim \text{HCOO}^-$, 则电路中通过 2 mol e^- 时, 理论上 1 mol CO_2 被还原, D 正确。



②硫脲被氧化生成 S, H_2O 放电产生 O_2 66%

(2) $\text{Fe} - 6\text{e}^- + 8\text{OH}^- = \text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (3) ①增大 ②气泡覆盖在电极表面, 不利于 H_2O 与电极接触 ③减小电极表面气泡的直径, 使气泡的覆盖面积减小; 振动使电极表面气泡易于脱离

解析: (1) ② $n(\text{MnO}_2) = \frac{3 \text{ g} \times 95.7\%}{87 \text{ g/mol}} = 0.033 \text{ mol},$

$n(\text{生成 MnO}_2 \text{ 所用电子}) = 0.033 \text{ mol} \times 2 = 0.066 \text{ mol},$

$n(\text{MnO}_2) = \frac{0.066 \text{ mol}}{0.1 \text{ mol}} \times 100\% = 66\%。$

微主题 5 化学反应速率与化学平衡

基础回归

1 **D** 图甲表明,其他条件相同时, H_2O_2 浓度越大,其分解速率越快, **A 错误**;图乙表明,其他条件相同时,氢氧化钠的浓度越大,即溶液的 pH 越大, H_2O_2 分解速率越快, **B 错误**;图丙表明,少量 Mn^{2+} 存在时,在 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液作用下, H_2O_2 分解速率最快, **C 错误**;图丙和图丁表明,碱性溶液中, Mn^{2+} 对 H_2O_2 分解速率的影响大, **D 正确**。

2 (1) 一定温度下,反应没有达到平衡,故实际转化率小于平衡转化率 实际转化率主要由反应快慢和反应时间决定,即实际转化率受温度、浓度、催化剂等影响反应速率的因素影响,也和时间长短有关 (2) 未 (3) 前期转化率增大是因为温度升高和催化剂活性增强共同作用使反应速率增大;后期催化剂失活导致反应速率下降,使 CO_2 转化率降低 (4) 放热 (5) > 延长反应时间或适当增大 H_2 的量或缩小容器容积或使用催化效率更高的催化剂

名卷优选

【3 年真题】

1 KHCO_3 K_2CrO_4 具有强氧化性,使钢制吸收塔内壁形成致密氧化膜

解析: 脱除 CO_2 过程发生的反应为 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3$, 当 K_2CO_3 溶液浓度偏高时,相同体积的溶液中会生成较多的 KHCO_3 , 导致 KHCO_3 因过饱和而结晶析出,从而堵塞设备。

2 温度高于 70°C 时, NaHCO_3 受热分解, HCO_3^- 浓度降低;氢气溶解度减小;催化剂活性降低

解析: 影响产品产率下降的因素有反应速率、副反应等。影响反应速率的因素有温度、浓度、催化剂等。

3 (1) 在该温度范围内,催化剂的活性变化不大,消耗 NO 的反应速率与生成 NO 的反应速率随温度升高而增大,对 NO 转化率的影响相互抵消 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\text{高于 } 380^\circ\text{C}]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (2) 提高反应温度,延长浸出时间

解析: (1) 将气体匀速通过装有催化剂的反应器,应该从反应速率角度思考问题。开始随温度升高催化剂活性增强,反应速率加快;反应一段时间,催化剂的活性基本不再变化,但温度继续升高,主反应速率仍然增大,此时 NO 转化率变化不明显,故应考虑生成的 NO 和消耗的 NO 量基本相等,反应的逆反应或副反应均可以生成 NO,所以得出消耗 NO 的反应速率与生成 NO 的反应速率随温度升高而增大,对 NO 转化率的影响相互抵消。根据题意得出发生副反应使 NO 量增大, NH_3 和 N_2 均可以与 O_2 反应生成 NO,但 NH_3 与 O_2 更容易反应,注意反应条件。(2) 提高浸出率的方法一般是指实际条件下(非平衡状态),此题是有限定条件的,限定了反应物和搅拌,故可通过升高温度加快反应速率提高浸取率,同时还要特别注意时间因素,即延长浸取时间可以增大反应的量,提高浸出率。

4 **A** 初始投入 $1 \text{ mol C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 则 $n_{\text{平衡}}(\text{CO 或 CO}_2 \text{ 或 CH}_4)$ 不可能大于 3 mol , 则曲线①表示 H_2 ; 生成 CH_4 的反应 III 的 $\Delta H < 0$, $n_{\text{平衡}}(\text{CH}_4)$ 随温度升高而降低, 则曲线②表示 CH_4 , 曲线③表示 CO。由图可知, 550°C 反应达到平衡时,可列表分析:

反应前	550 °C 下平衡时
$n_{\text{初始}}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)=1\text{ mol}$ 、 $n_{\text{初始}}(\text{H}_2\text{O})=9\text{ mol}$	$n_{\text{平衡}}(\text{H}_2)=5.0\text{ mol}$ 、 $n_{\text{平衡}}(\text{CO}_2)=2.2\text{ mol}$ 、 $n_{\text{平衡}}(\text{CH}_4)=n_{\text{平衡}}(\text{CO})=0.4\text{ mol}$ 、 $n_{\text{平衡}}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)=?$ 、 $n_{\text{平衡}}(\text{H}_2\text{O})=?$

由 C 原子守恒知, $n_{\text{平衡}}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)=0$, 由 O 原子守恒知, $n_{\text{转化}}(\text{H}_2\text{O})=[(2\times 2.2+0.4)-3]\text{ mol}=1.8\text{ mol}$, 故 $\alpha_{\text{转化}}(\text{H}_2\text{O})=\frac{1.8\text{ mol}}{9\text{ mol}}\times 100\%=20\%$, **A 正确**; 550 °C 反应达到平衡时, 由上表分析知, $n_{\text{平衡}}(\text{CO}):n_{\text{平衡}}(\text{CO}_2)=2.2\text{ mol}:0.4\text{ mol}=11:2$, **B 错误**; 由图可知, 400~550 °C 范围内, $n_{\text{平衡}}(\text{CO}_2)$ 随温度升高而增大, 说明 CO_2 的消耗量小于生成量, 反应 II、III 均是放热反应, 随温度升高反应 II、III 均逆向移动, 且反应 III 逆向进行的程度更大, 则 H_2O 的消耗量大于生成量, 故 400~550 °C 范围, 平衡时 H_2O 的物质的量随温度升高而减小, **C 错误**; 反应 I 是熵增反应, 反应 III 是熵减反应, 其他条件不变, 增大压强, 反应 I 平衡逆移、反应 III 平衡正移, 均导致 H_2 的物质的量减小, **D 错误**。

5 **B** 根据选择性定义, 结合图像易知①③是 CO 或 CO_2 平衡的选择性, ②代表 H_2 的平衡产率。300 °C 前, 随温度升高, H_2 的产率增大, 说明主要以反应①为主, 含碳主要产物是 CO_2 , 所以①代表 CO_2 的选择性, 300 °C 后, 氢气的产率降低, 说明主要以反应②为主, 消耗的氢气增大更多, 氢气的产率减小, 生成 CO 增多明显, 所以③代表 CO 的选择性。由分析可知, **A 错误**; 根据分析, 升高温度, 平衡时 CO 的选择性增大, **B 正确**; 两种物质参加反应, 增大一种物质的浓度, 会降低该物质的平衡转化率, **C 错误**; 温度一定时, 选用高效催化剂不能改变平衡, 即不能改变平衡时 H_2 产率, **D 错误**。

6 **C** L_4 处与 L_5 处的温度不同, 故反应①的平衡常数 K 不相等, **A 错误**; 反应初始温度是 225 °C, 由图可知, 绝热装置中气体温度高于 225 °C, 说明反应过程中有热量放出, 已知反应①是吸热反应, 故反应②为放热反应, $\Delta H_2<0$, **B 错误**; 由图可知, L_6 处的 CH_3OH 的体积分数大于 L_5 处, 但 CO 体积分数没有明显变化, 说明 $L_5\sim L_6$ 反应①②均正向进行, $n(\text{H}_2\text{O})$ 增大, $n_{\text{总}}(\text{气体})$ 减小, 故 L_6 处的 H_2O 的体积分数大于 L_5 处, **C 正确**; 由图可知, L_1 处 CO 的体积分数大于 CH_3OH , 说明 $n(\text{CO})>n(\text{CH}_3\text{OH})$, 则 CO 的生成速率大于 CH_3OH 的生成速率, **D 错误**。

7 **D** 根据盖斯定律, 上式一下式 $\times 2$ 即该反应, 焓变应为 -247.1 kJ/mol , **A 错误**; 随温度升高, 生成甲烷的反应正向进行程度减小, 生成 CO 的反应正向进行程度增大, 故 CH_4 的平衡选择性随温度升高而减小, **B 错误**; 由于甲烷平衡选择性随温度升高而减小, 适宜较低温度, 结合 CO_2 实际转化率分析, 生成甲烷的适宜温度为 350~400 °C, **C 错误**; 450 °C 时, 改变投料比或改变压强, 平衡转化率可超过原平衡点而达到 X 点的值, **D 正确**。

8 O_2 将 -2 价 S 元素氧化为单质 S, 促进 Zn^{2+} 浸出

解析: 硫酸能溶解 ZnS , 但整体溶解量仍较少, 通入 O_2 后, O_2 能将溶液中生成的 HS^- 、 H_2S 氧化为 S, 溶液中 $c(\text{S 元素})$ 减小, 促使酸浸反应正向进行程度增大, 进而提高 Zn^{2+} 浸出率。

9 (1) ① Fe_2O_3 ② Fe_2O_3 溶于盐酸, $c(\text{H}^+)$ 减小, Fe^{3+} 水解进入滤渣 (2) $c(\text{OH}^-)$ 增大, SO_4^{2-} 量增多, $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ 量增多, 萃取正向进行程度增加

解析: (1) ①根据图像可以得出 Fe_2O_3 溶解的很少, 可以理解为该浓度的盐酸与 Fe_2O_3 反应速率较慢, Fe_2O_3 有大量剩余。图像显示有少量铁浸出, 且后续又减少, 产生了少量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 未反应的 Fe_2O_3 是含铁滤渣的主要成分。②由①中分析可知, 浸出初期 Fe 浸出率先上升后下降的原因: 浸出初期 H^+ 的浓度大, Fe_2O_3 溶解生成 Fe^{3+} , Fe 浸出率增大, 约 5 min 随着 Nd 浸出率增大, 稀盐酸中的 H^+ 的浓度逐渐减小, pH 逐渐增大导致 Fe^{3+} 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 进入滤渣, Fe 浸出率又减小。(2) 减小生成物浓度, 化学平衡向正反应方向移动, 因此, 其他条件不变, 水层初始 pH 在 0.2~0.8 内, 随水层 pH 增大, H^+ 的浓度减小, $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{反萃取}]{\text{萃取}} \text{H}^+ + (\text{R}_3\text{NH})_2\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2$ 的化学平衡向正反应方向移动, 又 H^+ 的浓度减小使平衡 $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$ 、 $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4 + \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons 2(\text{R}_3\text{NH} \cdot \text{HSO}_4)$ 均逆向移动, 引起 SO_4^{2-} 、 $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ 浓度的增大, 导致萃取平衡正向移动, 有机层中 Fe 元素含量迅速增多。

10 (1) < (2) 抑制尿素水解, 抑制尿素缩合生成缩二脲, 提高 CO_2 的转化率

解析: (1) 由图可知, 随着温度的升高, 反应 I 的 $\lg K$ 减小, 即 K 随着温度的升高而减小, 说明反应 I 是放热反应, $\Delta H < 0$ 。(2) 尿素水解的化学方程式为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{NH}_3 \uparrow$, 尿素缩合生成缩二脲的化学方程式为 $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} + \text{NH}_3 \uparrow$, 尿素转化为氰酸铵(NH_4OCN)的化学方程式为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OCN}$, 前 2 个副反应中均生成 NH_3 , 尿素生产中实际投入的 $n(\text{NH}_3) : n(\text{CO}_2) = 4 : 1$, 实际投料比值远大于理论值的原因是抑制尿素水解, 抑制尿素缩合生成缩二脲, 提高 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的产率, 氨气与二氧化碳的投料比越大, 二氧化碳的转化率越高。

【3 年模拟】

1 反应 1 处于平衡状态, NH_3 浓度越高, 则 HNCO 浓度越低, 反应 2 速率减慢, 故生成缩二脲速率越慢

2 (1) ①抑制 H_2 与 Fe_2O_3 的反应、将部分 CO 转化为 CO_2 与 H_2 ② I. 温度越高, CO 与 Fe_2O_3 的反应速率越快 II. 温度越高, CO_2 与 CaO 反应程度越小(或 CaCO_3 分解程度越大), CO_2 浓度增大, 抑制了 CO 与 Fe_2O_3 (或 H_2O) 的反应正向进行 (2) 避免高温、高压的条件, 节约能源, 对设备要求降低

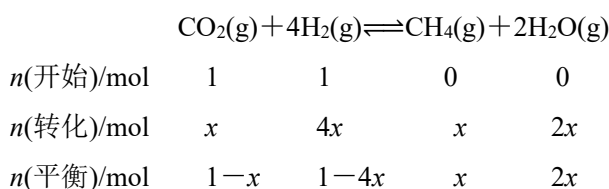
解析: (1) ①转化 I 的目的是制取合成氨的原料: H_2 、 N_2 。实际进行转化 I 反应时, 合成气中需添加一定量的水蒸气, 一定对获得 H_2 、 N_2 有利, 添加水蒸气的目的可从提升 H_2 的量的角度分析。如抑制 H_2 的消耗: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 正向进行程度减小, 或水蒸气转化为 H_2 : $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 正向进行程度增大。②转化 I 的主要反应为 $\text{CO}(\text{g}) + 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$, CO 含量是 3 个反应速率叠加的结果, 从温度、浓度对反应速率影响的角度作答。(2) 工艺中的优点可以从成本、设备、能源、产率、环保等角度分析。

3 (1) 93.75% (2) CO_2 和 H_2 的吸附量下降、积碳覆盖催化剂活性位点、生成 CO 等其他含碳产物 (3) 降低生成 HCOO^* 的活化能, 加快反应速率

解析: (1) 由图可知, 240°C 时, $n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)=1\text{ mol}$, CH_3OH 的产率为 30%, 则 $n(\text{CH}_3\text{OH})=30\%\times 1\text{ mol}=0.3\text{ mol}$, $n_{\text{总转化}}(\text{CO}_2)=1\text{ mol}-0.68\text{ mol}=0.32\text{ mol}$, CH_3OH 的选择性= $\frac{n_{\text{生成}}(\text{CH}_3\text{OH})}{n_{\text{总转化}}(\text{CO}_2)}\times 100\%=\frac{0.3\text{ mol}}{0.32\text{ mol}}\times 100\%=93.75\%$ 。(2) 由题意和图 1 可知, 此时反应体系还未达到平衡, 当温度高于 260°C 时, 讨论温度升高对反应速率的影响有: CO_2 和 H_2 的吸附量下降、反应产生 C 导致积碳覆盖催化剂活性位点、生成 CO 等其他含碳产物使 CH_3OH 的选择性降低等

4 **D** 反应 I 中, CH_4 和 CO_2 的转化量相等, 但是反应 II 中还存在 CO_2 的转化, 若起始时, $n(\text{CH}_4)=n(\text{CO}_2)$, 则反应后, CO_2 转化率一定高于 CH_4 , **A 正确**; 使用高效催化剂可以加快反应速率, 从而提高单位时间内氢气的产量, **B 正确**; 由反应 I 知, 产物中 $n(\text{H}_2):n(\text{CO})=1:1$, 当发生反应 II 时, 消耗 H_2 , 同时生成 CO , 故 $n(\text{H}_2):n(\text{CO})<1:1$, **C 正确**; 由图可知, $550\sim 650^\circ\text{C}$, $n(\text{H}_2):n(\text{CO})$ 略增大, 故升温有利于反应 I 进行, 若有利于反应 II 进行, 则 CO 增大幅度比 H_2 多, $n(\text{H}_2):n(\text{CO})$ 会下降, **D 错误**。

5 **D** 依据盖斯定律, 反应 I $-2\times$ 反应 II 可得目标热化学方程式, $\Delta H=(-164.7-2\times 41.2)\text{ kJ/mol}=-247.1\text{ kJ/mol}$, **A 错误**; 300°C 以前, CO 的体积分数为 0, 即只发生反应 I, CO_2 和 H_2 按物质的量之比为 $1:1$ 投料, 平衡时 CH_4 的体积分数小于 CO_2 , 故曲线①表示平衡时 CO_2 的体积分数随温度的变化, 曲线②表示平衡时 CH_4 的体积分数随温度的变化, **B 错误**; 其他条件不变, 使用高效催化剂不能提高平衡时甲烷的产率, **C 错误**; 温度在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 时, 只发生反应 I, 设 CO_2 、 H_2 的物质的量均为 1 mol , 平衡时 CO_2 转化了 $x\text{ mol}$, 列三段式:



初始投料时, CO_2 的体积分数为 50%, 平衡后, CO_2 的体积分数= $\frac{(1-x)\text{mol}}{[(1-x)+(1-4x)+x+2x]\text{mol}}\times 100\%=\frac{(1-x)\text{mol}}{(2-2x)\text{mol}}\times 100\%=50\%$, 故温度在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 时, CO_2 在平衡体系中的分压保持不变, **D 正确**。

6 **D** HCl 流速为 0.10 mol/h 时, 可视为反应达到平衡, 升高温度, HCl 的平衡转化率降低, 故 $\Delta H<0$, **A 错误**; 催化剂不影响平衡时 HCl 的转化率, **B 错误**; 当 HCl 流速高于 0.12 mol/h 时, 反应物分子来不及在催化剂表面吸附、反应, 故反应速率可能减慢, **C 错误**; 当 360°C 、 HCl 流速为 0.19 mol/h 时, HCl 的转化率为 60%, $n(\text{Cl}_2)=\frac{1}{2}n(\text{HCl})=\frac{1}{2}\times 0.19\text{ mol/h}\times 1\text{ h}\times 60\%=0.057\text{ mol}$, 因此 $m(\text{Cl}_2)=0.057\text{ mol}\times 71\text{ g/mol}=4.047\text{ g}$, **D 正确**。

7 **B** 根据盖斯定律, (反应 II $-$ 反应 I $\times 2$ $-$ 反应 III $\times 4$) $\times \frac{1}{3}$ 可得反应 IV, 故 $\Delta H_4=\frac{1}{3}(\Delta H_2$

$-2\Delta H_1 - 4\Delta H_3$), **A 错误**; 水醇比为 0 时, 发生反应 II, 管状透氧膜长度越长, H_2 与 O_2 接触时间越长, 可能发生反应 IV, 故氢醇比下降的原因可能为 O_2 氧化 H_2 , **B 正确**; 设 $n_{\text{投料}}(C_2H_5OH) = 1 \text{ mol}$ 、 $n_{\text{投料}}(H_2O) = 1 \text{ mol}$, 由图可知, 管长度为 2 cm, 平衡时氢醇比是 3.6, 即 $n(H_2) = 3.6 \text{ mol}$, 由 H 原子守恒知, $n(H_2O) = \frac{1}{2} \times [n_{\text{投料}}(C_2H_5OH) \times 6 + n_{\text{投料}}(H_2O) \times 2 - n(H_2) \times 2] = \frac{1}{2} \times [1 \text{ mol} \times 6 + 1 \text{ mol} \times 2 - 3.6 \text{ mol} \times 2] = 0.4 \text{ mol}$, $\frac{n_{\text{生成}}(CO)}{n_{\text{生成}}(CO_2)} = 9$, 由 C 原子守恒知, $n_{\text{生成}}(CO) = 1.8 \text{ mol}$ 、 $n_{\text{生成}}(CO_2) = 0.2 \text{ mol}$, 由 O 原子守恒知, $n_{\text{投料}}(C_2H_5OH) + n_{\text{投料}}(H_2O) + 2n_{\text{透过}}(O_2) = n_{\text{生成}}(CO) + 2n_{\text{生成}}(CO_2) + n(H_2O)$, $1 \text{ mol} + 1 \text{ mol} + 2n_{\text{透过}}(O_2) = 1.8 \text{ mol} + 2 \times 0.2 \text{ mol} + 0.4 \text{ mol}$, $n_{\text{透过}}(O_2) = 0.3 \text{ mol}$, **C 错误**; 管长度过短时, 反应物来不及反应即从反应器中流出, H_2 产率会下降, **D 错误**。

8 (1) ①+123.21 ②四(或 4) ③该温度下催化剂的活性较高, 反应速率较快, 丙烯的产率较高 (2) ① $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ ②丙烷直接脱氢时发生副反应生成积碳覆盖在催化剂表面上, 阻碍了反应的进行; 而在 CO_2 氧化丙烷脱氢时, CO_2 能发生反应 $CO_2 + C \xrightarrow{600^\circ C} 2CO$, 及时消除积碳

解析: (1) ①由图 1 知, $C_3H_8(g)$ 的相对能量为 0, $C_3H_6(g) + H_2(g)$ 的相对能量为 123.21 kJ/mol, 故可写出 $C_3H_8(g) = C_3H_6(g) + H_2(g) \quad \Delta H = +123.21 \text{ kJ/mol}$ 。②速率控制步骤是活化能最高的一步, 第四步的活化能最大, 反应最慢。③催化剂的反应活性与温度有关, 在 $480^\circ C$ 时, 催化剂的活性较高, 反应速率较快, 丙烯的产率较高。(2) ① CO_2 氧化丙烷脱氢, 经历了两步反应, 且在反应床出口检测到 CO, 则 CO_2 中减少的 O 原子, 应与 H_2 结合生成 H_2O , 反应 II 为 $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ 。② $600^\circ C$ 下, C_3H_8 连续脱氢会产生积碳, 积碳覆盖在催化剂表面, 阻碍反应物与催化剂的接触, A 组中含有的 CO_2 可以通过反应: $CO_2 + C \xrightarrow{600^\circ C} 2CO$ 消除积碳, 故反应进行至 4 h 后, A 组分原料气的反应仍保持相对优异的稳定性。

9 (1) 在相对较低温度可获得较高 SO_2 的转化率, 从而节约大量能源 (2) 当温度高于 $445^\circ C$ 后, $S(l)$ 气化吸热, 使反应变为吸热反应, 升高温度, 有利于反应正向进行

解析: (2) 反应温度高于 $445^\circ C$ 时, SO_2 的平衡转化率却增大, 说明反应转变为吸热反应。由硫的沸点约为 $445^\circ C$ 推知, $S(l)$ 气化时吸收的热量超过了 $2CO(g) + SO_2(g) = 2CO_2(g) + S(l)$ 放出的热量, 由盖斯定律知, $2CO(g) + SO_2(g) = 2CO_2(g) + S(g) \quad \Delta H > 0$ 。

核心串讲

【核心 1】 1 例 1 (1) ZnO 在稀硫酸中溶解速率快于 CuO 和 PbO $PbSO_4$ 的含量增加 (2) FeS_2 与酸反应生成 Fe^{2+} 的速率大于 Fe^{2+} 被 MnO_2 氧化的速率

2 (1) 升高温度、增大反应物浓度、使用催化剂、增大接触面积等 搅拌、粉碎、气流逆流等

例 2 (1) $4FeCuS_2 + 17O_2 + 4H^+ \xrightarrow{\text{细菌}} 4Fe^{3+} + 4Cu^{2+} + 8SO_4^{2-} + 2H_2O$ (2) Ag^+ 浓度增大, 反应速率增大; Ag^+ 浓度增大, 细菌的活性减弱, 反应速率减小; 减小幅度大于增大幅度

解析: (2) 此空为竞争行为, Ag^+ 浓度大导致反应速率快, 但 Ag^+ 属于重金属盐, 能杀菌,

会导致细菌的活性降低,使得反应速率变慢。从结果看,速率变慢,原因是细菌活性降低导致反应速率降低占主要因素,而 Ag^+ 浓度大为次要因素。

3 例 3 浸出时间超过 60 min,溶液中 H^+ 被消耗、pH 升高,随着 Fe^{3+} 水解程度增大,生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体吸附溶液中 Zn^{2+} ; Fe^{3+} 还可生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,附着在焙烧矿渣表面阻碍锌的浸出,使滤渣中锌质量分数升高

解析: 随着浸出时间延长,溶液中 H_2SO_4 作为反应物不断被消耗, H^+ 减少, pH 升高,导致溶液中的 Fe^{3+} 水解程度增大,生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体吸附了溶液中部分 Zn^{2+} ,使滤渣中锌元素质量分数升高,随着 Fe^{3+} 水解程度增大,会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,附着在矿渣表面,阻碍 ZnO 、 ZnFe_2O_4 与 H_2SO_4 反应,减少锌的浸出。

【核心 2】 (2) 平衡正向移动 达到平衡状态 平衡逆向移动

例 4 (1) 反应 I 的 $\Delta H < 0$, 反应 II 的 $\Delta H > 0$, 温度升高使 CO_2 转化为 CO 的平衡转化率上升,使 CO_2 转化为 CH_3OH 的平衡转化率下降,且下降幅度超过上升幅度 (2) 增大压强、使用对反应 I 催化活性更高的催化剂

解析: (1) 反应 I 为放热反应,升高温度不利于反应正向进行, CO_2 的转化率下降,反应 II 为吸热反应,升高温度有利于反应正向进行, CO_2 的转化率上升,但 CO_2 转化率下降的幅度超过上升幅度,所以 CO_2 平衡转化率随温度上升而下降。(2) 提高 CH_3OH 的选择性,即是有利于反应 I 正向进行的条件,如加压;催化剂可以改变反应的选择性,所以可以使用对反应 I 催化活性更高的催化剂。

【核心 3】 1 **例 5** $c(\text{OH}^-)$ 越大, FeS 表面吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的量越少, FeS 溶出量越少, $\text{Cr}(\text{VI})$ 中 CrO_4^{2-} 物质的量分数越大

思维建模: ①减小 增大 ②b. 低于 c. FeS 溶解量变少,溶液中 Fe^{2+} 和 HS^- 浓度降低

例 6 催化剂活性随温度升高增大与温度升高共同使反应速率增大 催化剂活性下降,反应速率减小;反应的 $\Delta H < 0$, 温度升高使 NO 的平衡转化率降低(或温度升高使反应正向进行程度减小)

【核心 4】例 7 B 若反应①能进行,需满足 $\Delta H_1 - T\Delta S < 0$, 反应①的 $\Delta S < 0$, 则 $\Delta H_1 < 0$, **A 错误**;升温会使反应②逆向移动,造成反应①的反应物(SO_2 和 CO)浓度增大,生成物 CO_2 的浓度减小,从浓度视角,反应①平衡正向移动, S_2 平衡产率上升,从温度视角,升温会使反应①逆向移动,但结果是 S_2 的平衡产率上升,则应该是浓度的影响超过了温度的影响, **B 正确**; 900~1 000 K, 10 min 时, S_2 的实际产率比平衡产率大,若反应足够长时间, S_2 的实际产率应与平衡产率相等,故 S_2 的实际产率会下降, **C 错误**; 已知: 600~1 000 K 范围内, SO_2 平衡转化率接近 100%, 由图可知, 600~1 000 K 范围内, S_2 平衡产率远低于对应温度下 10 min 时 S_2 实际产率,如 1 000 K 达到平衡时回收的 S_2 量远低于 600 K 反应 10 min 时,故反应的温度并不是越高越好, **D 错误**。

检测反馈

1 **C** 由盖斯定律知, ①+②可得 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = +205.8 + (-41.2) = +164.6(\text{kJ/mol})$, **A 错误**; 温度升高, 反应①($\Delta H > 0$)正向进行程度增大, 反应②($\Delta H < 0$)正向进行程度减小, CH_4 转化率增大, CO 转化率减小, 曲线 a 表示平衡时 CO 转换

率随温度的变化, 曲线 b 表示平衡时 CH_4 转化率随温度的变化, **B 错误**; 设投料时 CH_4 和 H_2O 分别为 1 mol 和 6 mol, 850°C 时 $n_{\text{生成}}(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol} \times 90\% \times 50\% = 0.45 \text{ mol}$, 550°C 时, $n_{\text{生成}}(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol} \times 90\% \times 30\% = 0.27 \text{ mol}$, 故 850°C 平衡时生成的 CO_2 比 550°C 平衡时生成的多, **C 正确**; 相同条件下, CH_4 和 H_2O 总物质的量不变, $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CH}_4)}$ 越大, 反应物中总的含 H 量越小, H_2 产量越小, **D 错误**。

2 **D** 题图实际是两个图的叠加。图中纵坐标的转化率不是平衡转化率。 NH_3 与 O_2 作用分别生成 N_2 、 NO 、 N_2O 的三个反应均为放热反应。达到平衡之前, 升高温度, NH_3 的转化率增大。当达到平衡之后, 升高温度, 反应正向进行的程度减小, NH_3 的平衡转化率减小, **A 错误**; 由图可知, 其他条件不变, 在 $175 \sim 300^\circ\text{C}$ 内, 随温度的升高, N_2 的选择性减小, 而氮气的转化率几乎不变, 故 N_2 的量均不断减少, **B 错误**; 由图可知, 低温下 NH_3 的转化率较低, N_2 的选择性较高, 若要高效除去尾气中的 NH_3 , 则需研发低温下 NH_3 转化率高和 N_2 选择性高的催化剂, **D 正确**。

3 (1) 3 : 1 (2) ①反应消耗 H^+ ; 温度升高抑制 HSO_4^- 的电离 ②液固比大于 20 mL/g, 烧渣已不再反应, 浸出的铁元素总量不再变化, 随着溶液体积的增加, 铁元素浓度降低

解析: (1) 已知 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 P_2O_5 的物质的量之比为 1 : 1 : 2, 令 FeP 、 Fe_2P 中元素化合价均为 0, 则 “ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{P}_2\text{O}_5$ ” 中 Fe、P 化合价共升高 34 价, 由得失电子守恒知, 参加反应的 O_2 的系数为 $\frac{17}{2}$, 配平后的化学方程式为 $3\text{FeP} + \text{Fe}_2\text{P} + \frac{17}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{P}_2\text{O}_5$, 反应的 FeP 和 Fe_2P 物质的量之比为 3 : 1。(2) ① $c(\text{H}^+)$ 减小的原因有 2 个: Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 反应消耗 H^+ ; $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H < 0$, 氧化物与酸反应放出热量使溶液温度升高, HSO_4^- 电离正向进行程度减小, 电离出的 H^+ 减少。②由图可知, 当液固比大于 20 mL/g 时, 烧渣的浸出率为 100%, 即使后续操作继续增大液固比, 烧渣也不再浸出, 浸出的 Fe 元素总量不再变化, 但溶液总体积增加, 故所得浸出液中 Fe 元素浓度降低。

【3 年真题】

1 **A** 过程Ⅱ和过程Ⅲ依次形成了 N—H、C—N 极性共价键，**A** 正确；过程Ⅱ中， $^*\text{NO}_3^- \rightarrow ^*\text{NH}_2$ ，发生了还原反应，**B** 错误；电荷不守恒，**C** 错误；常温常压、无催化剂条件下， CO_2 表现酸性氧化物的性质、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表现碱性，两者反应生成 NH_4HCO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 H_2O ，**D** 错误。

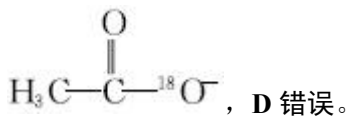
2 **C** 该反应是气体体积增大的反应， $\Delta S > 0$ ，**A** 错误；该反应的平衡常数表达式为 $K = \frac{c(\text{CS}_2) \cdot c^4(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4) \cdot c^2(\text{H}_2\text{S})}$ ，**B** 错误；由 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ 知，C 元素的化合价由 -4 升高到 +4，H 元素的化合价由 +1 降低到 0，则每消耗 2 mol H_2S ，转移 8 mol e^- ，该反应中每消耗 1 mol H_2S ，转移电子的数目约为 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$ ，**D** 错误。

3 (1) 防止生成积碳； H_2O 的比热容大，吸收反应放出的热量，抑制温度升高 (2) CH_4 分解生成 H_2 ；CO 发生副反应而被消耗 432

解析：(1) 由题给信息“催化作用受接触面积和温度等因素的影响”，分析过量 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 对低温型催化剂活性影响时可从这 2 个角度分析。接触面积角度：过量的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 能促进反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 正向进行，消除催化剂表面积碳，使反应物与催化剂有较大的接触面积，能维持催化剂的活性。温度角度：已知合成气变换反应是放热反应且反应器是绝热的，而催化剂只有在特定温度范围内才具有高活性，结合 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的比热容较大知，过量的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 能吸收反应放出的热量，使体系温度维持在一定范围内，催化剂可保持高活性。(2) 步骤 I 中，理论上 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})} = 2$ ，由图乙知， $x=0$ 时， $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})} > 2$ ，可能原因是 CO 的量偏少，即部分 CO 被过度氧化为 CO_2 ；考虑到体系温度较高(850 °C)，另一个可能原因是 H_2 的量偏多，即部分 CH_4 直接分解产生 H_2 。由图乙知， $x=0.5$ 时，甲烷转化率为 60%，标准状况下，气体物质的量之间的关系和体积关系一致，则 $V(\text{CO}) = 80\% \times V_{\text{转化}}(\text{CH}_4) = 80\% \times V(\text{CH}_4) \times 60\% = 80\% \times 300 \text{ mL} \times 60\% = 144 \text{ mL}$ ，由图乙知， $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})} = 2$ ，则 $V(\text{H}_2) = 2 \times 144 \text{ mL} = 288 \text{ mL}$ ，标准状况下，CO 和 H_2 的总体积 $= (144 + 288) \text{ mL} = 432 \text{ mL}$ 。

【3 年模拟】

1 **B** 由图可知，反应物的总能量高于生成物的总能量，总反应为放热反应，**A** 错误；决定总反应速率快慢的反应是活化能较高的反应，即反应物 \rightarrow 中间产物 1 是总反应的决速步骤，**B** 正确；由反应物 \rightarrow 中间产物 1 可知，酯基中的碳原子由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化，碳原子的杂化方式发生变化，**C** 错误；由图可知， ^{18}O 存在于甲醇中，产物中不存在



2 (1) $4\text{Fe}(\text{NO})^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{FeOOH} \downarrow + 4\text{NO} + 8\text{H}^+$

(2) 温度升高，催化剂 NO_x 的溶解度减小而逸出，反应速率减小

解析：(1) 第一步反应的产物 $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$ 作为第二步反应的反应物，生成铁黄(FeOOH)， NO 作催化剂，参加第一步反应，同时在第二步反应中又重新生成， O_2 作氧化剂，根据 Fe 、 O 得失电子守恒配平反应，在 H_2SO_4 介质中，故用 H^+ 平衡电荷，反应物用 H_2O 平衡 H 、 O 原子。(2) 在低温下， NO_x 在水中有一定的溶解量，但是当温度高于 40°C 时，图中铁黄产率迅速下降，原因是催化剂在水溶液中的溶解度减小，从而导致 NO_x 从水中逸出，故后续生成铁黄的产率下降。

3 (1) Zr 含量减少，吸附的 CO 量减少， CO 转化率降低

(2) 随 Zn 的量增多，吸附 H_2 的量增多，产生 H^+ 、 H^- 增多，与烯烃反应，使烷烃量增加，烯烃量减少

解析：(1) 由机理图可知， Zr 吸附 CO ， Zn 吸附 H_2 ， Zr 含量减少， CO 吸附量减少， CO 转化率降低。(2) 随 Zn 的量增多，结合反应机理，吸附 H_2 的量增多，产生更多的 H^+ 、 H^- ，与烯烃反应生成烷烃，使烷烃量增加，烯烃量减少。

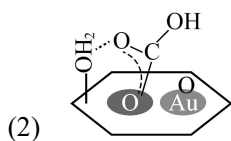
—— 难点精讲 ——

【难点 2】1 思考： I^- IO^-

例 1 加入 KSCN 溶液，溶液无色，加入适量 MnO_2 ，溶液变红，取上层红色溶液，向其中加入 ZnS ，振荡，红色褪去

解析：欲验证“催化”过程，即需要验证中间产物 Fe^{3+} 先生成后消耗。反应 i 中生成 Fe^{3+} ，反应 ii 中 Fe^{3+} 又消失，故可以用 KSCN 溶液来检验反应过程中 Fe^{3+} 的变化过程，为防止空气中的 O_2 干扰实验， KSCN 溶液要一开始就加入。

3 例 2 (1) ①在光照条件下， H_2O 在 Ag 表面失电子生成 $\cdot\text{OH}$ 和 H^+ ，电子通过 C_3N_4 中的电子孔到达另一侧银表面， O_2 在 Ag 表面得电子生成 O_2^- ，甲醛被 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 氧化为 CO_2 和 H_2O ② $4\text{O}_2^- + 3\text{HCHO} + 4\text{H}^+ = 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$ ③ I. 相对湿度增大，催化剂吸附的水增多，催化剂表面产生更多的 $\cdot\text{OH}$ ，使甲醛去除率增大 II. 相对湿度增大，催化剂表面吸附的 H_2O 增多，吸附的甲醛减少，使甲醛去除率减小



解析：(1) ③ I. $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是反应物，相对湿度增大，则水蒸气的物质的量浓度增大，产生更多的 $\cdot\text{OH}$ ，则甲醛去除率增大。II. 催化剂及载体不仅能吸附 H_2O ，也能吸附 HCHO 和 O_2 ，催化剂表面活性位点多数被 H_2O 占据时，吸附的甲醛数目会减小，则甲醛去除率减小。

(2) 由图中箭头知，第四步 Au 表面 O 插入 $\text{C}-\text{H}$ 之间，生成 HCO_3^- ，第五步 HCO_3^- 结合左侧 H_2O 中的 1 个 H^+ ，生成 CO_2 、 H_2O 从催化剂表面脱附。

【难点 5】例 3 (1) 催化剂活性随温度升高增大与温度升高共同使 NO_x 去除反应速率迅速增大 (2) (催化剂活性基本不变)温度升高引起的 NO_x 去除反应速率增大 (3) 催化剂活性下降； NH_3 与 O_2 反应生成了 NO

检测反馈

1 **D** 步骤 I 中, $O_2 \rightarrow 2O$ 的过程中存在非极性键的断裂, **A 正确**; 根据反应机理图知, **B、C 正确**; 缺少该催化剂对苯催化氧化的机理图, 且苯是非极性分子, 存在共轭效应, 电子分布较均匀, 该催化过程包含不同带电微粒的相互作用, 故该催化剂对甲醛的催化氧化效果优于对苯的催化氧化效果, **D 错误**。

2 **C** 形成化学键需要释放热量, **A 正确**; 由步骤 I \rightarrow II 知, MoO_3 促进了 H_2O 电离产生 H^+ 与 OH^- , **B 正确**; 由步骤 II \rightarrow III 知, H_2 中的 2 个氢原子分别来自 H_2O 和 BH_4^- , 故用 D_2O 代替 H_2O , 产生的气体中一定含 HD, **C 错误**; 由原子守恒知, 释氢反应的离子方程式为 $BH_4^- + 4H_2O = B(OH)_4^- + 4H_2 \uparrow$, **D 正确**。

3 (1) +4 降为 +3 (只写 +3 不得分) (2) 2

解析: (1) 反应 I 从 $CO \rightarrow CO_2$, 化合价升高 2, 已知 Cu、Ce 元素的化合价均发生变化, 即共降低 2, 故 Ce 从 +4 价降为 +3 价, Cu 从 +2 价降为 +1 价。(2) 反应 III 中通入 $^{18}O_2$, 按图示填入空位中, 反应 IV 的产物中, ^{18}O 存在于 CO_2 和铜铈氧化物两种物质中。

基础回归

1 B

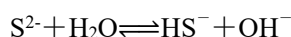
2 提高矿石中铁元素浸取率; 抑制 Fe^{3+} 水解3 (1) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ (2) ① <② $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$ $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-)$ $c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-)$ 4 (1) ① \checkmark ② ③ (2) ① \checkmark ②

解析: (1) ① $\text{pH}=6$ 的 NH_4Cl 溶液中存在质子守恒, 则 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = (10^{-6} - 10^{-8}) \text{ mol/L} = 9.9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 正确。② $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)} = \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-3}} < 1$, 则 $c(\text{SO}_3^{2-}) < c(\text{HSO}_3^-)$,

错误。③ $\frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{c^2(\text{H}^+)} = \frac{5.6 \times 10^{-2} \times 1.5 \times 10^{-4}}{(10^{-2})^2} < 1$, 则 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 错误。

(2) ① $K_h(\text{S}^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.3 \times 10^{-13}} \approx 7.7 \times 10^{-2}$, $K_h(\text{HS}^-) = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-7}} \approx 9.1 \times 10^{-8}$, 0.01

mol/L Na_2S 溶液中, 以 S^{2-} 的第一步水解为主, 设发生水解的 S^{2-} 为 $x \text{ mol/L}$,



$c(\text{初始})/(\text{mol/L})$	0.01	0	0
-------------------------------	------	---	---

$c(\text{转化})/(\text{mol/L})$	x	x	x
-------------------------------	-----	-----	-----

$c(\text{平衡})/(\text{mol/L})$	$0.01 - x$	x	x
-------------------------------	------------	-----	-----

则 $K_h(\text{S}^{2-}) = \frac{x \cdot x}{0.01 - x} \approx 7.7 \times 10^{-2}$, $x \approx 0.0089 \text{ mol/L} > (0.01 - 0.0089) \text{ mol/L}$, $c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-})$,

正确。② $\text{pH}=12.65$ 的 Na_2S 溶液中存在质子守恒, 则 $c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = (10^{-1.35} - 10^{-12.65}) \text{ mol/L} \approx 0.045 \text{ mol/L}$, $c(\text{S}^{2-}) = 0.1 \text{ mol/L} - [c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S})] > (0.1 - 0.045) \text{ mol/L} = 0.055 \text{ mol/L}$, 则 $c(\text{S}^{2-}) > c(\text{HS}^-)$, 错误。

5 (1) $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ (2) Na_2CO_3 溶液的碱性强, 易产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀 (3) 向 FeSO_4 溶液中缓慢加入 NaHCO_3 溶液

名卷优选

【3 年真题】

1 (1) (2) (3) \checkmark (4) (5)

解析: (1) 由已知信息知, HSO_4^- 存在电离常数, 不能完全电离, 电荷守恒式中缺少 $c(\text{HSO}_4^-)$, 错误。(2) 质子守恒式中 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 的系数应为 2, 错误。(4) 电荷守恒式为 $c(\text{F}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 错误。(5) KOH 完全转化为 K_2CO_3 时, 所得溶液为 K_2CO_3 溶液, 结合电荷守恒和元素守恒, 可推出 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 错误。

2 (1) (2)

解析: (1) “沉镍”时, 加入的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液使液体体积变大, 且沉淀表面会附着些许 Na^+ , 与“提铜”所得滤液相比, Na^+ 总数减小、液体体积变大, 故 $c_{\text{提铜}}(\text{Na}^+) > c_{\text{沉镍}}(\text{Na}^+)$, 错

误。(2) 沉锰后的溶液中含有除镁时剩余的 F^- 、沉锰时剩余的 Mn^{2+} ，以及溶液中原本含有的大量 SO_4^{2-} ，错误。

3 <

解析：步骤 I 向 $CuSO_4$ 溶液中加适量氨水，产生的蓝色沉淀是 $Cu(OH)_2$ ；步骤 II 中，加氨水后， $Cu(OH)_2$ 转化为 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ，溶液呈深蓝色，加稀盐酸后， $Cu(OH)_2$ 转化为 Cu^{2+} ，溶液呈蓝色，故 $c_{\text{深蓝色}}(Cu^{2+}) < c_{\text{蓝色}}(Cu^{2+})$ 。

4 ②

解析：实验 1 所得溶液中存在电荷守恒： $c(H^+) = c(OH^-) + c(HSO_3^-) + 2c(SO_3^{2-}) > c(HSO_3^-) + c(SO_3^{2-})$ ，①错误；实验 2 中溶液恰好褪色时发生的反应为 $5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$ ，所得溶液中： $c(SO_4^{2-}) > c(Mn^{2+})$ ，②正确。

5 D $c(\text{总}) = c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-}) = 0.1000 \text{ mol/L}$ ， $c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-}) = 0.1000 \text{ mol/L} - c(H_2C_2O_4)$ ，根据电荷守恒： $c(H^+) = c(OH^-) + c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) = c(OH^-) + c(C_2O_4^{2-}) + [c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-})] = c(OH^-) + c(C_2O_4^{2-}) + 0.1000 \text{ mol/L} - c(H_2C_2O_4)$ ，A 错误； $c(Na^+) = c(\text{总}) = c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-})$ ，即 $NaHC_2O_4$ 溶液， $K_{a2}(H_2C_2O_4) = 5.4 \times 10^{-5} > \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.4 \times 10^{-2}}$ ， $HC_2O_4^-$ 电离程度大于水解程度，则有 $c(C_2O_4^{2-}) > c(H_2C_2O_4)$ ，B 错误；起始时，草酸溶液中 $c(\text{总}) = c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-}) = 0.1000 \text{ mol/L}$ ，滴入 $NaOH$ 溶液后，溶液体积增大， $c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-}) < 0.1000 \text{ mol/L}$ ，溶液中存在电荷守恒： $c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-})$ ， $pH=7$ 的溶液中， $c(Na^+) = c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) < 0.1000 \text{ mol/L} + c(C_2O_4^{2-}) - c(H_2C_2O_4)$ ，C 错误； $c(Na^+) = 2c(\text{总}) = 2[c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-})]$ ，即 $Na_2C_2O_4$ 溶液，存在质子守恒： $c(OH^-) = c(H^+) + c(HC_2O_4^-) + 2c(H_2C_2O_4)$ ，则 $c(OH^-) - c(H^+) = c(HC_2O_4^-) + 2c(H_2C_2O_4)$ ，D 正确。

6 B 由图像可知， $pH=2.5$ 的溶液中， $c(H_2C_2O_4)$ 和 $c(C_2O_4^{2-})$ 浓度之和小于 $c(HC_2O_4^-)$ ，则 $c(H_2C_2O_4) + c(C_2O_4^{2-}) < c(HC_2O_4^-)$ ，A 错误；依据溶液中电荷守恒和元素守恒分析， $c(Na^+) = 0.100 \text{ mol/L}$ 的溶液为 $NaHC_2O_4$ 溶液，溶液中存在质子守恒： $c(H^+) + c(H_2C_2O_4) = c(OH^-) + c(C_2O_4^{2-})$ ，B 正确；当 $c(HC_2O_4^-) = c(C_2O_4^{2-})$ 时， $c(H_2C_2O_4) = 0$ 且溶液显酸性： $c(H^+) > c(OH^-)$ ， $c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol/L}$ ，由电荷守恒得： $c(H^+) + c(Na^+) = c(OH^-) + c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) = c(OH^-) + c(C_2O_4^{2-}) + 0.100 \text{ mol/L}$ ，故 $c(Na^+) < 0.100 \text{ mol/L} + c(C_2O_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol/L} + c(HC_2O_4^-)$ ，C 错误；根据电荷守恒： $c(H^+) + c(Na^+) = c(OH^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) + c(HC_2O_4^-)$ ， $c(H^+) = c(OH^-)$ 时， $c(Na^+) = 2c(C_2O_4^{2-}) + c(HC_2O_4^-) > 2c(C_2O_4^{2-})$ ，D 错误。

7 (1) HSO_3^- (2) 随着 pH 降低， HSO_3^- 浓度增大

8 5.0×10^{-6}

解析：该反应的平衡常数 $K = \frac{K_{a2}(H_2SO_3)}{K_{a1}(H_2SO_3)} = \frac{6.0 \times 10^{-8}}{1.2 \times 10^{-2}} = 5.0 \times 10^{-6}$ 。

9 (1) < (2) ① < ② > (3) <

解析：(1) 实验所得溶液中， $\frac{c(SO_3^{2-})}{c(HSO_3^-)} = \frac{K_{a2}}{c(H^+)} = \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-4}} < 1$ ，则 $c(SO_3^{2-}) < c(HSO_3^-)$ 。(2)

① KOH 溶液吸收 CO_2 所得到的无论是碳酸钠溶液还是碳酸氢钠溶液均呈碱性， $K_{a1} =$

$\frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4.4 \times 10^{-7}$, $c(\text{H}^+) < 10^{-7}$, 则 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) < c(\text{HCO}_3^-)$ 。②KOH 溶液的浓度为 0.1 mol/L, $c_{\text{总}} = c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$, 若 $c_{\text{总}} = 0.1 \text{ mol/L}$, 则 $c(\text{K}) = c(\text{C})$, 所得溶液为 KHCO_3 溶液, $K_{\text{h}}(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a1}}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.4 \times 10^{-7}} > K_{\text{a2}} = 4.4 \times 10^{-11}$, 则 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, 则 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 。(3) NaHCO_3 溶液的 pH 约为 8, 说明 HCO_3^- 以水解为主, 则电离常数小于水解常数, 即 $K_{\text{a2}} < K_{\text{h}}(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ 。

10 (1) (2) (3) (4) ✓

解析: (1) NH_4^+ 的水解和 HSO_3^- 的电离均能产生 H^+ , 无法比较 HSO_3^- 的电离程度和水解程度大小, 错误。(2) FeSO_4 水解使溶液显酸性, 遇酚酞试液不显色, 错误。(3) 比较 CH_3COO^- 和 NO_2^- 结合 H^+ 能力, 应在相同条件下测定相同浓度 CH_3COONa 溶液和 NaNO_2 溶液的 pH, 但题中未明确指出两溶液浓度相等, 错误。(4) 加热可促进 Na_2CO_3 水解, 碳酸钠水解使溶液呈碱性, 促进废铜屑表面油污水解而除去, 正确。

11 (1) $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{ZnS} + 6\text{H}^+ \xrightarrow{60^\circ\text{C}} \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{Zn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$ (2) 剩余 ZnS 被 As_2S_3 包裹, 使 ZnS 与 H_3AsO_3 反应的速率减慢; As_2S_3 水解生成 H_3AsO_3 ; As_2S_3 水解速率大于 ZnS 与 H_3AsO_3 反应的速率

12 $\text{VO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{VO}_4 \downarrow + \text{NH}_3 \uparrow$ (或 $\text{VO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{VO}_4 \downarrow + \text{OH}^-$)

不引入杂质离子 Na^+ (或制得的催化剂不含 Na^+)

解析: VO_3^- 与 NH_4^+ 在溶液中发生相互促进的水解反应, 生成 H_3VO_4 沉淀和 NH_3 。反应选用 NH_4VO_3 溶液而不选用 NaVO_3 溶液的原因是经蒸发、焙烧等工序得到颗粒状 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 没有过滤等操作, 加热时铵盐分解, 氨气逸出, 而 NaVO_3 中 Na^+ 不能除去。故此工艺选用 NH_4VO_3 溶液而不选用 NaVO_3 溶液的原因是不引入杂质离子 Na^+ , 不用考虑 NH_4^+ 的水解可促进 VO_3^- 的水解。

【3 年模拟】

1 (1) (2) ✓ (3) (4)

解析: (1) 质子守恒: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$, 错误。(2) NH_4HSO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{OH}^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 正确。(3) NaHCO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) < c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 错误。(4) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中存在元素守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + 2c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 故 $c(\text{NH}_4^+) < 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + 2c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 错误。

2 (1) ① ② (2) ✓

解析: (1) ①电荷守恒式中漏写了 “ $+2c(\text{Ca}^{2+})$ ”, 错误; ② KMnO_4 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应终点, 溶液中 MnO_4^- 主要转化成 Mn^{2+} , KMnO_4 溶液只过量半滴, 溶液呈淡红色, 故 $c(\text{Mn}^{2+}) > c(\text{MnO}_4^-)$, 错误。(2) NH_4HCO_3 和氨水的混合溶液中, $N(\text{N}) > N(\text{C})$, “沉锌” 时消耗了一部分 C 元素,

由 N、C 原子守恒可知,“过滤”所得滤液中, $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{CO}_3^{2-})$, 正确。

3 (1) ✓ (2) ✓

解析:(1) 实验 1 无论加多少 NaOH 溶液,根据元素守恒均有 $c(\text{K}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 正确。(2) 实验 2 发生反应的化学方程式为 $4\text{KMnO}_4 + 10\text{KHC}_2\text{O}_4 + 11\text{H}_2\text{SO}_4 = 7\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 20\text{CO}_2 \uparrow + 16\text{H}_2\text{O}$, 则恰好完全反应时所得溶液中: $\frac{c(\text{K}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} = \frac{n(\text{K}^+)}{n(\text{Mn}^{2+})} = \frac{14}{4} = 3.5 > 2.5$, 正确。

4 D $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 存在电离平衡 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, 电离出的 $c(\text{NH}_4^+) \approx c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 14 \text{ mol/L} - 10^{-2} \text{ mol/L} \approx 14 \text{ mol/L}$, $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{14} \approx 7 \times 10^{-6}$, A 错误; 实验 2 所得滤液中还存在 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- , B 错误; NaHCO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$, 则 $c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = 10^{-8} \text{ mol/L} - 10^{-6} \text{ mol/L} = -9.9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, C 错误。

5 B NH_4HA 溶液中, 存在着 NH_4^+ 的水解、 HA^- 的电离和水解, 由图中 d、e、n 点分别求出 $K_{a1} = 10^{-1.3}$, $K_{a2} = 10^{-4.3}$, $K_b = 10^{-4.7}$ 。 NH_4^+ 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.7}} = 10^{-9.3}$, HA^- 的电离常数即 H_2A 的 $K_{a2} = 10^{-4.3}$, HA^- 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.3}} = 10^{-12.7}$, 故以 HA^- 的电离为主, 溶液显酸性, NH_4HA 溶液中 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, A 错误; 由图直接看出, $\text{pH} = 8$ 的溶液中: $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{HA}^-)$, B 正确; NH_4HA 的浓度为 0.1 mol/L 时, 若没有向溶液中加入酸或碱, 根据元素守恒, 溶液中存在: $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) = 0.1 \text{ mol/L}$, 当加入酸或碱, 增大了溶液体积, 所以 $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) < 0.1 \text{ mol/L}$, C 错误; NH_4HA 溶液显酸性, 主要发生 HA^- 的电离, 所以向 NH_4HA 溶液中滴加少量 NaOH 溶液, 优先反应的离子方程式为 $\text{HA}^- + \text{OH}^- = \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, D 错误。

6 C 曲线 I、II、III 依次代表 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 由图可知, $\text{pH} = 3.0$ 时: $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, A 错误; 图中交点对应的 $c(\text{H}^+)$ 即为电离常数, 由图可知, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a1} = 10^{-1.2}$ 、 $K_{a2} = 10^{-4.2}$, 由 $K_{a2} = 10^{-4.2} > K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.2}} > K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.2}}$, 则浓度均为 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaHC_2O_4 的混合液以 HC_2O_4^- 的电离为主, 故 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) < c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, B 错误; $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 时为 $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ 溶液, $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ 溶液显酸性 [NH_4^+ 水解、 HC_2O_4^- 电离(为主)均产生 H^+], 继续向 $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ 溶液中滴加氨水至 $\text{pH} = 7$, 所得溶液中存在: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, C 正确; 由图可知, $\text{pH} = 4.2$ 时: $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, 则产物中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 HC_2O_4^- 的系数相等, 正确的离子方程式为 $2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{OH}^- = \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$, D 错误。

7 (1) (2) (3) (4) ✓

解析:(1) 0.1 mol/L 氨水中 $c(\text{NH}_4^+) \approx c(\text{OH}^-)$, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol/L} - c(\text{NH}_4^+) \approx 0.1 \text{ mol/L}$,

$c(\text{OH}^-) \approx \sqrt{0.1K_b} \approx \sqrt{1.8} \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 14 - (3 - \lg \sqrt{1.8}) = 11 + \lg \sqrt{1.8} > 11$, 错误。(2) S^{2-} 分步水解且以第一步为主, $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$, $K_h = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}$
 $= \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-12.90}} = 10^{-1.1}$, $0.01 \text{ mol/L Na}_2\text{S}$ 溶液中 $c(\text{HS}^-) < 0.01 \text{ mol/L}$, 则 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{10^{-1.1}}{c(\text{HS}^-)} \geq 10^{0.9}$
 > 1 , 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-})$, 再根据水解可以得到 $c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-})$, 错误。(3) $\frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{K_{a1}}{c(\text{H}^+)}$,
 向吸收了足量 SO_2 的溶液中通 O_2 发生反应 $2\text{HSO}_3^- + \text{O}_2 = 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, $c(\text{H}^+)$ 增大,
 $\frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$ 的值减小, 错误。(4) $K_h(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{10^{-14}}{5.6 \times 10^{-2}} < K_{a2} = 1.5 \times 10^{-4}$, 说明
 HC_2O_4^- 的电离程度大于其水解程度, 故 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) < c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 正确。

8 (1) (2) \checkmark (3) (4) \checkmark (5) (6)

解析: (1) 没有指明 CH_3COONa 和 NaCN 在等浓度的条件下, 错误。(2) Na_2CO_3 溶液呈碱性, 则含酚酞的 Na_2CO_3 溶液显红色, 加入少量 BaCl_2 固体后, 发生的反应为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaCO}_3 \downarrow$, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 减小, 促进 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 平衡逆向移动, 溶液碱性减弱, 红色变浅, 故该实验能证明 Na_2CO_3 溶液中存在水解平衡, 正确。(3) Fe^{2+} 和 NH_4^+ 水解均能使溶液显酸性, 该实验不能证明 Fe^{2+} 能发生水解, 错误。(4) 由越弱越水解知, 溶液等浓度时 pH 越大, 对应酸的酸性越弱, 正确。注意: 若将 pH 计改为 pH 试纸, 本选项则不正确, 因为 NaClO 溶液能漂白试纸。(5) NaClO 溶液会漂白 pH 试纸, 错误。(6) pH 越大, 说明阴离子结合 H^+ 的能力越强, 错误。

9 (1) $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{MnO}_2} 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 8\text{H}^+$ (2) 高于 30°C , 溶液中的溶氧量减少 (3) pH 过低, 不利于 Fe^{3+} 水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体; H^+ 浓度大, 不利于 MnO_2 吸附 Fe^{2+} 或不利于 MnO_2 吸附 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体共沉淀

10 (1) Fe^{3+} 水解产生的 H^+ 抑制了 TiO^{2+} 的水解

(2) Na_2CO_3 溶液显碱性, 易生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 碱性条件下, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 易被氧化产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀等杂质

解析: (1) 初始 pH 在 $1.7 \sim 1.8$ 内, 由图可知, 随着 pH 的增大, Fe^{3+} 水解程度增大, 产生的 H^+ 对 TiO^{2+} 的水解有抑制作用, 从而导致 TiO^{2+} 的水解率下降。

核心串讲

【核心 1】1 (1) ①越弱 ② $>$ ③增大 (2) ② HCO_3^- CO_2

2 抑制 变小

3 大 大

4 (1) I. ① $>$ ② $>$ ③ $<$ ④变大 II. ① $\text{A} < \text{B} > \text{C} >$ ② $\text{A} < \text{B} >$ (2) 思考:

①碱 ② $<$ (3) $>$ 酸 $>$

【核心 2】1 阴离子所带的电荷总数

【核心 3】3 (1) HAc 抑制 HAc 、 $\text{NaAc}(1:1)$ 抑制 HAc 、 NaAc 正常电离
 NaAc 促进 NaAc 、 $\text{NaOH}(2:1)$ 抑制 NaAc 、 $\text{NaOH}(1:1)$ 抑制

【核心 4】 $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $5\text{HC}_2\text{O}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{MnO}_4^- + 17\text{H}^+ = 4\text{Mn}^{2+}$

+20CO₂↑+16H₂O

检测反馈

1 (1) (2) √ (3)

解析: (1) NaCl 是强电解质, Na⁺、Cl⁻对 CH₃COO⁻的水解平衡无影响, 故无法验证 CH₃COONa 溶液中存在水解平衡, 错误。(2) [Al(OH)₄]⁻夺取了 HCO₃⁻中的氢原子生成氢氧化铝沉淀、水和 CO₃²⁻, 则结合 H⁺能力 CO₃²⁻<[Al(OH)₄]⁻, 正确。(3) 加热促进 Cu(NO₃)₂ 水解, 产生的硝酸挥发使得最终得到 Cu(OH)₂, 错误。

2 D 由于 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) > \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3)} = K_b(\text{HSO}_3^-)$, HSO₃⁻的电离程度大于其水解程度,

则其电离产物多于水解产物且溶液显酸性, 故 c(SO₃²⁻)>c(H₂SO₃)、c(H⁺)>c(OH⁻), 故 c(H₂SO₃)+c(OH⁻)<c(SO₃²⁻)+c(H⁺), A 错误; 一定存在氯水将少量 HSO₃⁻氧化为 SO₄²⁻的情况, 反应前后存在元素守恒 c(Na)=c(S), 则反应后一定存在 c(Na⁺)>c(SO₃²⁻)+c(HSO₃⁻)+c(H₂SO₃), B 错误; HSO₃⁻在离子方程式中不拆分, C 错误; 实验 2 反应后 NaOH 的浓度约为 0.01 mol/L,

$\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}^+)} \approx \frac{6.0 \times 10^{-8}}{10^{-12}} > 1$, 故 c(SO₃²⁻)>c(HSO₃⁻), D 正确。



3 B N₂H₄ 的电子式为 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H} : \text{N} : \text{N} : \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \end{array}$, A 错误; 由图可知, N₂H₄ 的 K_{b1}=10^{-6.02}, K_{b2}

=10^{-14.9}, N₂H₄+N₂H₆²⁺⇌2N₂H₅⁺的平衡常数 $K = \frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{10^{-6.02}}{10^{-14.9}} = 10^{8.88}$, B 正确; N₂H₄ 可看作二元碱, 加入 5 mL 稀硫酸时, 溶液中有 1:1 的 N₂H₄ 和 N₂H₅⁺, 由 K_{b1}、K_{b2} 判断知, 该溶液中

以 N₂H₄ 的电离为主(一级电离), 故溶液中 c(N₂H₄)<c(N₂H₅⁺), C 错误; 当加入 10.00 mL 稀硫酸时, 溶质为(N₂H₅)₂SO₄, 元素守恒式为 2c(SO₄²⁻)=c(N₂H₅⁺)+c(N₂H₄)+c(N₂H₆²⁺), D 错误。

4 (1) TiO₂²⁺+2H₂O⇌H₂TiO₃↓+2H⁺ 调节溶液 pH, 促进 TiO₂²⁺水解生成 H₂TiO₃ 除去

(2) ①pH 升高, CuCl 水解程度增大, 产率降低 ②等浓度的 Na₂CO₃ 溶液的碱性比 NH₄HCO₃ 溶液的强, 用 Na₂CO₃ 溶液作沉淀剂, 会生成较多的 Mn(OH)₂, 影响产品的纯度

解析: (1) 已知 TiO₂²⁺水解生成 H₂TiO₃ 沉淀, H₂O⇌H⁺+OH⁻, TiO₂²⁺结合 2 个 OH⁻, 同时释放出 2 个 H⁺。Fe 与 H⁺反应, 可以促进 TiO₂²⁺+2H₂O⇌H₂TiO₃↓+2H⁺正向进行程度增大。

微主题 7 沉淀溶解平衡

基础回归

1 =

2 向浓度均为 0.05 mol/L 的 NaI、NaCl 混合溶液中滴加少量 AgNO₃ 溶液, 观察生成沉淀颜色(合理即可)

3 $3 \leq \text{pH} < 4$

解析: 根据题意要除去 Fe³⁺, 而不能让 Al³⁺ 沉淀。Fe³⁺ 沉淀完全时: $c(\text{OH}^-) =$

$$\sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1 \times 10^{-38}}{1 \times 10^{-5}}} \quad \text{mol/L} = 1 \times 10^{-11} \quad \text{mol/L}, \text{pH}=3, \text{Al}^{3+} \text{刚开始沉淀时: } c(\text{OH}^-)$$

$$= \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{c(\text{Al}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1 \times 10^{-33}}{0.001}} \quad \text{mol/L} = 1 \times 10^{-10} \quad \text{mol/L}, \text{pH}=4, \text{需要控制的 pH 范围}$$

为 $3 \leq \text{pH} < 4$ 。

4 1.6×10^4

解析: $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$, $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$, 则 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} =$

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{4.8 \times 10^{-5}}{3 \times 10^{-9}} = 1.6 \times 10^4。$$

名卷优选

【3 年真题】

$$1 \quad (1) \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3) \cdot K_{\text{w}}^2} \quad (2) 5 \times 10^{-5}$$

解析: (2) 反应 $\text{FeS} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}^+)}$, 由题目信息可知,

$$K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 6.5 \times 10^{-18}, \text{H}_2\text{S 电离常数 } K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 1.3 \times 10^{-13}, \text{故 } K =$$

$$\frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{\text{a2}}} = \frac{6.5 \times 10^{-18}}{1.3 \times 10^{-13}} = 5 \times 10^{-5}。$$

2 (1) H₂S 除镉的反应为 $\text{H}_2\text{S} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{H}^+$,

$$\text{平衡常数 } K = \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})}{K_{\text{sp}}(\text{CdS})} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{Cd}^{2+})},$$

$$\frac{1.0 \times 10^{-7} \times 1.2 \times 10^{-13}}{8.0 \times 10^{-27}} = \frac{1^2}{0.01 \times c(\text{Cd}^{2+})},$$

$$c(\text{Cd}^{2+}) \approx 6.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} > 10^{-5} \text{ mol/L},$$

故 Cd²⁺ 沉淀不完全

(2) 9×10^{-6}

解析: (2) CrO₄²⁻ 浓度约为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 当滴加 AgNO₃ 溶液至开始产生 Ag₂CrO₄ 沉淀时,

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}}} \quad \text{mol/L} = 2 \times 10^{-5} \quad \text{mol/L}, \quad c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)} =$$

$$\frac{1.8 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-5}} \text{ mol/L} = 9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}。$$

3 (1) (2)

解析:(1) 此时存在沉淀溶解平衡,存在 $c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}{c^2(\text{F}^-)}$, 错误。(2) CaCO_3 和 BaCO_3

均为白色沉淀,无法通过现象确定沉淀种类,无法比较 CaCO_3 和 BaCO_3 溶度积常数的大小,错误。

4 $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{SO}_4^{2-}$ pH 增大, SO_3^{2-} 浓度增大,氧化速率加快

解析:根据题意应是 MgSO_3 电离出的 SO_3^{2-} 被氧化, pH 增大, OH^- 浓度增大,抑制 SO_3^{2-} 水解;同时促进 MgSO_3 向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化,均增大 SO_3^{2-} 浓度,反应速率加快。

【3 年模拟】

1 (1) $10^{-2.5}$ (2) 2.8×10^{-8} (3) 1.0

解析:(1) K_{sp} 较大的物质,需要的 F^- 多,故选用 $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)$ 计算, $c(\text{F}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{c(\text{Ca}^{2+})}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-10}}{10^{-5}}} \text{ mol/L} = 10^{-2.5} \text{ mol/L}$ 。(2) 该反应的平衡常数 $K = \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CuC}_2\text{O}_4)} = \frac{5.6 \times 10^{-2} \times 1.5 \times 10^{-4}}{K_{\text{sp}}(\text{CuC}_2\text{O}_4)} = 300$, $K_{\text{sp}}(\text{CuC}_2\text{O}_4) = 2.8 \times 10^{-8}$ 。(3) “沉铂”时,设沉淀前溶液的体积为 $V \text{ L}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-} \sim 2\text{NH}_4^+$, $c([\text{PtCl}_6]^{2-}) < 10^{-5} \text{ mol/L}$, 认为沉淀完全,则生成沉淀所需的 $n(\text{NH}_4^+) = 0.2V \text{ mol}$, 为使 $c([\text{PtCl}_6]^{2-}) < 10^{-5} \text{ mol/L}$, 沉淀后溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{c([\text{PtCl}_6]^{2-})}} = \sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-6}}{10^{-5}}} \text{ mol/L} = 0.4 \text{ mol/L}$, 此时溶液总体积为 $2V$, 则所需加入的最小 $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{0.2V \text{ mol} + 0.4 \times 2V \text{ mol}}{2V} = 1.0 \text{ mol/L}$ 。

2 $\text{ZnF}_2(\text{s}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{MgF}_2(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 的 $K = 6 \times 10^8$, 反应进行程度大

解析:加入 ZnF_2 可除去 Mg^{2+} 的原因是该沉淀转化反应进行的比较完全,通过计算证明该转化反应的平衡常数 K 大于 10^5 即可。

3 (1) \checkmark (2) \checkmark (3) (4)

解析:(1) 过程中 Cl^- 浓度大于 I^- 浓度,若出现黄色沉淀,则 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgI})$, 正确。(2) 等浓度的 Cl^- 和 I^- 中,加入少量的 Ag^+ , 根据先产生的沉淀为黄色,可以判断 AgI 的溶度积小于 AgCl , 正确。(3) 由已知给出的量来看, AgNO_3 溶液是过量的,与 KCl 反应之后有剩余,再滴加 KI , 肯定有黄色的 AgI 沉淀,不能说明 AgCl 转化成 AgI , 无法比较 AgCl 和 AgI 的溶度积大小,错误。(4) $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{\text{sp}}(\text{CdS})} = \frac{10^{-17.20}}{10^{-26.10}} = 10^{8.9}$, 当 $Q = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} < K$ 时, 反应正向进行,即 $\frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} < 10^{8.9}$, 错误。

4 (1) $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$ (2) pH < 6 时, 随着 pH 增大, H_2PO_4^- 转化为 HPO_4^{2-} , 有利于生成 MgHPO_4 沉淀 (3) pH > 6 时, 随着 pH 增大, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 部分 Mg^{2+} 转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [或 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 部分 HPO_4^{2-} 转化为 PO_4^{3-} , 生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀]

解析: (1) 磷矿脱镁废液中主要含 H_2PO_4^- 及少量 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} , 此时 H_2PO_4^- 、 Ca^{2+} 不会结合成沉淀, 向废液中加入 NaOH 溶液调节 pH 为 4.5, 可达到 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的最佳沉淀效果, 则加入的 NaOH 可促进 CaHPO_4 沉淀生成, NaOH 没过量, 最终反应完成溶液仍然呈酸性, 参加反应的 OH^- 是额外加入的, 可写入离子方程式中。(2) 该题属于沉淀的生成与转化。pH<6 时, 随着 pH 增大, H_2PO_4^- 转化为 HPO_4^{2-} , 有利于生成 MgHPO_4 沉淀。(3) pH>6 时, 随着 pH 增大, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 部分 Mg^{2+} 转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [或 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 部分 HPO_4^{2-} 转化为 PO_4^{3-} , 生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀], 也可以说由 MgHPO_4 转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀。

核心串讲

【核心 1】 2 沉淀析出 平衡状态 不饱和

【核心 2】 2 (1) \sqrt{a} (2) $10a$

3 例 1 (1) $5 < \text{pH} < 7$ (2) 11

解析: (1) 由于 $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, 为了使溶液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的浓度均小于 1×10^{-6}

mol/L, 则 $c(\text{OH}^-) > \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{c(\text{Al}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1 \times 10^{-33}}{1 \times 10^{-6}}} \text{ mol/L} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, pH>5; 同时

防止 Co^{2+} 沉淀, $c(\text{OH}^-) < \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]}{c(\text{Co}^{2+})}} = \sqrt[3]{\frac{2 \times 10^{-15}}{0.2}} \text{ mol/L} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, pH<7,

故需控制的 pH 范围为 $5 < \text{pH} < 7$ 。(2) 由 $3\text{MgHPO}_4(\text{s}) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 知, 0.000 3 mol MgHPO_4 完全转化时, 溶液中含有 0.000 1 mol PO_4^{3-} , 已知溶液体积为 1 L, 该反应的平衡常数 $K > 10^5$, 按 $K = \frac{c(\text{PO}_4^{3-})}{c^3(\text{OH}^-)} = 10^5$ 计算, $c(\text{OH}^-) = 10^{-3} \text{ mol/L}$, 则溶液的 pH 至少要调节至 11。

4 例 2 (1) 反应 $4\text{NH}_3 + \text{CuS} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{S}^{2-}$ 的 $K_1 = K_f \cdot K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.44 \times 10^{-27}$, 正向反应几乎不能发生, 故不采用直接氨水浸取 CuS (2) 反应 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+$ 的平衡常数 $K = \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{FeC}_2\text{O}_4)} = \frac{5.6 \times 10^{-2} \times 1.5 \times 10^{-4}}{2.1 \times 10^{-7}} = 40 > 10^{-5}$, 反应能发生, 故室温时, Fe 能与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应生成 FeC_2O_4 沉淀

【核心 3】 1 (1) 不变 (2) 沉淀生成

2 ①饱和 过饱和 不饱和 ③<

检测反馈

1 (1) (2) (3) \checkmark

解析: (2) 实验中 AgNO_3 溶液为 3 mL, 滴入 2 滴 NaCl 溶液之后, 有白色沉淀生成, 但 AgNO_3 溶液过量, 再继续滴入 KI 溶液, 虽然有黄色沉淀生成, 但不能说明 AgCl 沉淀转化为 AgI 沉淀, 故无法比较二者 K_{sp} 的大小, 错误。(3) “调 pH” 得到的上层清液是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的饱和溶液、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的不饱和溶液, 则 $c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, $c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) < K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, $\frac{c^2(\text{Fe}^{3+})}{c^3(\text{Ni}^{2+})} = \frac{c^2(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^6(\text{OH}^-)}{c^3(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^6(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}^2[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]} = \frac{(1 \times 10^{-36})^2}{(2 \times 10^{-15})^3} = 1.25 \times 10^{-28} > 10^{-28}$, 正确。

2 (1) 100 (2) 5.04×10^3 (3) ①若调节 pH, Cu^{2+} 沉淀完全时溶液 $\text{pH} \geq 6.5$, 而 Ni^{2+} 开始沉淀的 pH 为 6.5, Cu^{2+} 沉淀完全时, Ni^{2+} 已经开始沉淀 ②部分 Ni 粉与 H^+ 发生反应

解析: (1) “沉钙镁” 后的溶液中, $\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Mg}^{2+})} = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)}{c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)} = \frac{5 \times 10^{-9}}{5 \times 10^{-11}} = 100$ 。

(2) 该反应的平衡常数 $K' = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) \times K = 1.8 \times 10^{-10} \times 2.8 \times 10^{13} = 5.04 \times 10^3$ 。(3) ① Cu^{2+} 沉淀完全时, $c^2(\text{OH}^-) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{1 \times 10^{-20}}{1 \times 10^{-5}} = 1 \times 10^{-15}$, 此时溶液中 $c^2(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ni}^{2+}) = 1 \times 10^{-15} \times 1 = 1 \times 10^{-15} = K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, Ni^{2+} 开始沉淀, 即 Cu^{2+} 沉淀完全时的 pH 是 Ni^{2+} 开始沉淀的 pH, 故不选择用调节 pH 的方法除去 Cu^{2+} 。② “除杂” 后的滤液中含有 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 H^+ 和 SO_4^{2-} , 加入 Ni 粉的目的是置换出溶液中的 Cu^{2+} , 实际消耗 Ni 粉的量大于理论用量, 猜测可能原因是 Ni 同时置换出了溶液中的 H^+ , 推测 Ni 与 H^+ 反应。

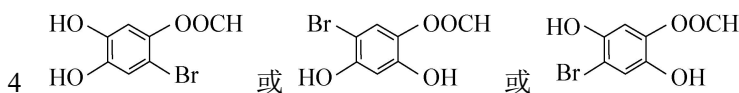
3 (1) 抑制 Ce^{3+} 水解, 防止生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉淀 (2) $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{HCO}_3 + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \downarrow + 6\text{NH}_4\text{NO}_3$ (3) 提高 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀产率; 节约 NH_4HCO_3 的用量(或氨水中和硝酸, 速率比 NH_4HCO_3 快); pH 超过 6, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 含量增大, 最终 CeO_2 产品气孔少, 吸附能力弱

解析: (1) 配制盐溶液时, 酸过量的目的是抑制金属离子水解, 故配制 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液时滴加适量稀硝酸调节酸度, 其目的是抑制 Ce^{3+} 水解, 防止生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉淀。(3) 向 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 HNO_3 的混合溶液中加入 NH_4HCO_3 溶液可生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 由图知, pH 过小时, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 沉淀产率低, 虽然加入 NH_4HCO_3 溶液(弱碱性)也能使溶液 pH 升高, 但 NH_4HCO_3 溶液的消耗量会增大, 且会向空气中排放 CO_2 气体; CeO_2 是一种重要的催化剂, pH 过大时, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的生成量会变大, 与煅烧 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 相比, 煅烧 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 生成的 CeO_2 气孔少, 吸附能力弱, 故加 NH_4HCO_3 溶液(弱碱性)前, 先加氨水调节溶液 pH 约为 6。

主题 4 有机物转化与应用
微主题 8 有机物的结构与性质

基础回归

- 1 醚键、羧基、酯基 4:1
2 加成反应、消去反应
3 (1) 3 (2) 3 (3) 6 (4) 2 (5) 否



名卷优选

【3 年真题】

1 **B** X 分子中, 苯环(1 个)、羰基(2 个)、碳碳双键(1 个)均能与 H_2 加成, 1 mol X 最多能与 6 mol H_2 发生加成反应, **A 错误**; Y 分子中, 双键碳原子(4 个)采取 sp^2 杂化, 饱和碳原子(2 个)采取 sp^3 杂化, sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子数目比为 1:2, **B 正确**; Z 分子中含有连接 3 个碳原子的饱和碳原子, 这 4 个碳原子不可能在同一个平面上, **C 错误**; Z 分子含有碳碳双键, 能使 Br_2 的 CCl_4 溶液褪色, **D 错误**。

2 **D** X 分子中存在连接 3 个碳原子的饱和碳原子, 故所有碳原子不可能共平面, **A 错误**; 羰基、碳碳双键均能与 H_2 发生加成反应, 故 1 mol Y 最多能与 2 mol H_2 发生加成反应, **B 错误**; 碳碳双键能与 Br_2 发生加成反应, 故 Z 能与 Br_2 的 CCl_4 溶液反应, **C 错误**; 碳碳双键和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 均能使酸性 KMnO_4 溶液褪色, 故 Y、Z 均能使酸性 KMnO_4 溶液褪色, **D 正确**。

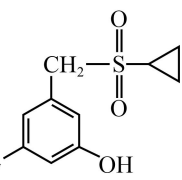
- 3 羧基 1

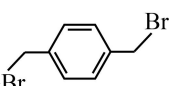
解析: E 分子中还含有 $-\text{COOH}$, 名称为羧基; F 分子中与 $-\text{COOCH}_3$ 直接相连的碳原子是手性碳原子, 且只有这 1 个手性碳原子。

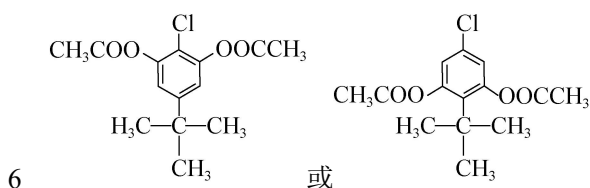
- 4 (1) (酮)羰基 (2) 消去反应 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

解析: (2) C 受热发生消去反应, $^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 OH^- 与相邻碳上的 H 同时被消去, 生成 D、 H_2O 和 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 。

- 5 (1) 强 (2) 取代反应

解析: (1) A 属于酚, 其酸性比醇的强。(2) F 的结构简式为  , 对比 H

与 F 的结构简式和 G 的分子式知, G 的结构简式为  , 可见 $\text{F} \rightarrow \text{H}$ 的反应类型为取代反应。

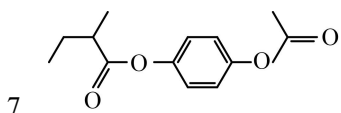


解析：G 的同分异构体分子水解能生成 3 分子 $[n(X):n(Y)=2:1]$ 的有机产物，则含有 2 个酯基，Y 含苯环且能与 FeCl_3 溶液发生显色反应，则水解产生的羟基直接连在 Y 分子中的苯环上，X 分子中含有羧基且相对分子质量为 60，则 X 为 CH_3COOH ，分子中含有 3 种不同

化学环境的 H，则分子高度对称，可写出

或

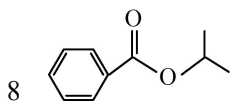
结构，还剩余 4 个饱和碳原子，为不使氢原子的种类变多，可形成 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 结构，连在 Cl 原子的对位，符合条件的同分异构体的结构简式见答案。



解析：F 除苯环外，还有 7 个碳原子、4 个氧原子、2 个不饱和度。其芳香族同分异构体在碱性条件下水解后酸化，生成 X、Y 和 Z 三种有机产物，推断该同分异构体中含有两个酯基，用掉了 4 个氧原子、2 个不饱和度。Y 能与 FeCl_3 溶液发生显色反应，且只有 2 种不同化学环境的氢原子，Y 为对苯二酚。Z 为酸，不能被银氨溶液氧化，Z 为 CH_3COOH 。X 中含有

1 个手性碳原子，X 为

COOH 结构。



解析：根据条件可作出如下推测：①由碱性条件下水解知，含有酯基；②另一产物能被催化氧化，说明其属于醇；③产物之一是羧酸，又因碳原子杂化轨道类型相同，故所有碳原子与羧酸中碳原子杂化类型相同，均为 sp^2 杂化，即含有苯环。综上所述，可推断出该同分异构体的结构简式。

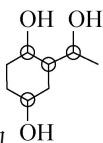
【3 年模拟】


1 **A** X 与足量 H_2 加成的产物为

，连有支链的碳原子均为手性碳原子，**A**

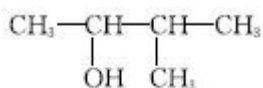
正确； 上 6 个碳原子不共平面，**B 错误；** Z 分子无法发生缩聚反应，**C 错误；** Y 中的醛基，Z 中苯环所连碳原子上有 H，均可以使酸性 KMnO_4 溶液褪色，无法鉴别，**D 错误。**

2 **D** 冠醚不是超分子，但是它可与其他分子通过分子间相互作用结合在一起形成超分子结构，**A 错误；** B 分子中所有原子(16 个)均可共平面，故不止 12 个原子共平面，**B 错误；** C 为高分子，酰氨基不能与 H_2 发生加成反应，1 mol C 最多能与 $9n$ mol H_2 发生加成反应，**C 错误；** B 中羰基碳上的 Cl 与 A 中氨基氮上 H 结合生成 HCl ，**D 正确。**

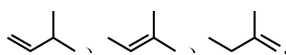


3 **D** X 与足量 H_2 加成后的产物为 ，分子中含有 4 个手性碳原子，**A 错误**；Y 中酚羟基及连在苯环上的甲基均能使酸性高锰酸钾溶液褪色，**B 错误**；Y 中的酚酯基(1 mol 酚酯基碱性水解消耗 2 mol NaOH)和酚羟基均与 NaOH 溶液反应，1 mol Y 最多能与 3 mol NaOH 反应，**C 错误**；Z 中酚羟基有 2 个邻位氢原子，能与甲醛发生缩聚反应，**D 正确**。

4 **C** X 的系统名称为 3, 3-二甲基-2-丁醇，**A 错误**；重排产物中碳正离子为 sp^2 杂化，



B 错误；由题给反应机理可知，发生酸催化分子内脱水反应时可得到 3

种有机产物：，**C 正确**；重排产物与非重排产物互为同分异构体，**D 错误**。

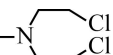
5 (1) 醚键、羧基 (2) 加成反应

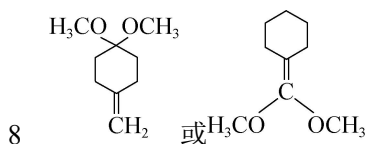
解析：(2) 由 X 的分子式推知， $A \rightarrow X$ 发生醛基加成反应， $X \rightarrow B$ 发生羟基消去反应。

6 (1) 酰胺基、酯基 (2) 还原反应

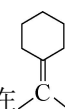
7 (1) 3 (2) 不能

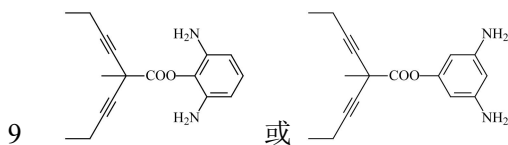
解析：(1) 形成四个单键的碳原子为采取 sp^3 杂化的碳原子。(2) D 分子中存在酰胺基，

Boc-NCl 中存在氯原子，在 KOH 溶液中都会发生水解反应，故 $D \rightarrow E$ 的过程中不能用 KOH 替换 K_2CO_3 。

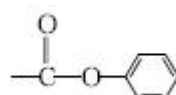


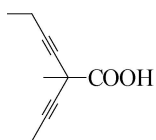
解析：分子中有 1 个六元碳环，1 个碳碳双键，还剩下 3 个饱和碳原子和 2 个氧原子，没有羟基，说明含有醚键。只有 4 种不同化学环境的氢原子，说明有 2 个 $-OCH_3$ 结构。若

是环己烯结构，则还有 1 个饱和碳原子，无法构成 4 种不同化学环境的氢原子，所以存在  结构。

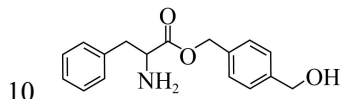


解析：D 分子中除苯环外，还有 11 个 C、2 个 N、2 个 O、5 个不饱和度。该同分异构

体能水解且含有 1 个苯环，水解产物可能使 $FeCl_3$ 溶液显色，则一定含有结构：，酸化后的另一种产物中含有 4 种不同化学环境的氢原子，则分子高度对称，可能结构为



，2个饱和N原子以—NH₂形式连在苯环上的对称位置，符合条件的同分异构体的结构简式见答案。



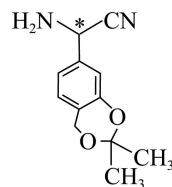
解析：G分子的不饱和度为9，2个苯环共用去8个不饱和度，该同分异构体在碱性条件下能水解，水解产物之一是一种α氨基酸[—CH(NH₂)COOH]，则剩下的1个不饱和度用于形成酯基，还剩余3个C和1个O，Y的核磁共振氢谱中有3组峰，且峰面积之比为1:2:2，

则Y分子中含有2个—CH₂OH，2个取代基处于对位，Y为 ，X分子中不

含甲基，则剩下的1个C以亚甲基形式存在，X为 ，符合条件的同分异构体的结构简式见答案。

检测反馈

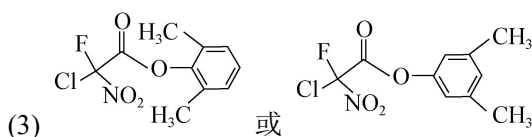
1 **D** X中含有酚羟基，能与Na₂CO₃溶液反应生成酚钠和NaHCO₃，**A** 错误；由于单键可以旋转，Y中碳原子不一定共平面，**B** 错误；Z中除苯环外醛基也可以和氢气发生加成反应，**C** 错误；用FeCl₃溶液可以鉴别出X，Z中有醛基，能与新制Cu(OH)₂反应，生成砖红色沉淀，**D** 正确。



2 **C** Y分子中只有一个手性碳原子(标“*”碳原子为手性碳原子)：，**A** 错误；X、Y均能使酸性高锰酸钾溶液褪色，**B** 错误；Z中只有羧基能与NaHCO₃溶液反应，**C**

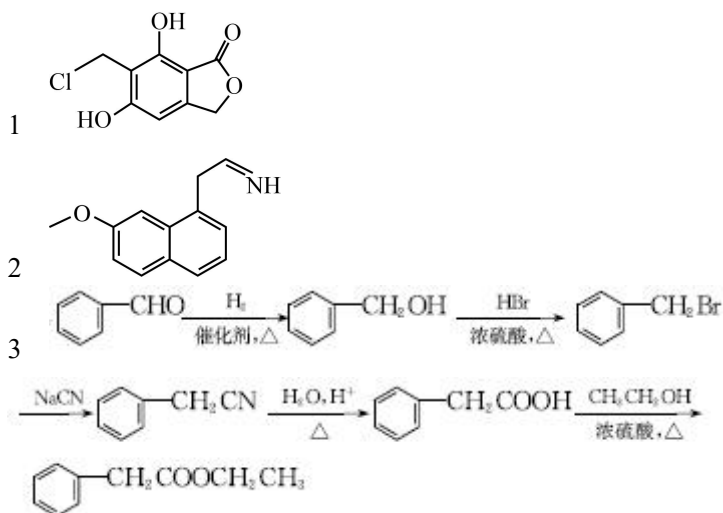
正确；Y分子发生水解，产物之一是 ，该物质不稳定，会转化为 ，不会生成CH₃CH₂CH₃，**D** 错误。

3 (1) 硝基、酯基 (2) 取代反应



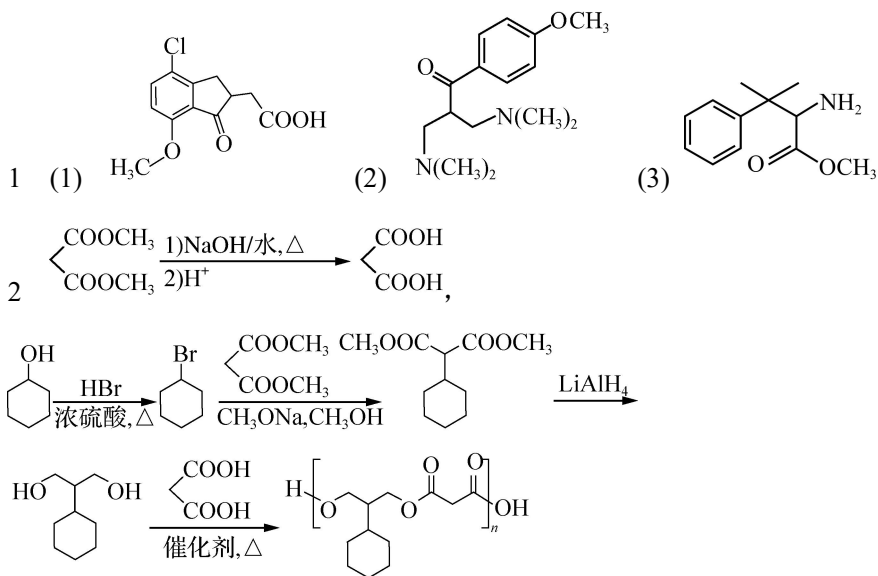
微主题 9 有机物的合成与推断

基础回归

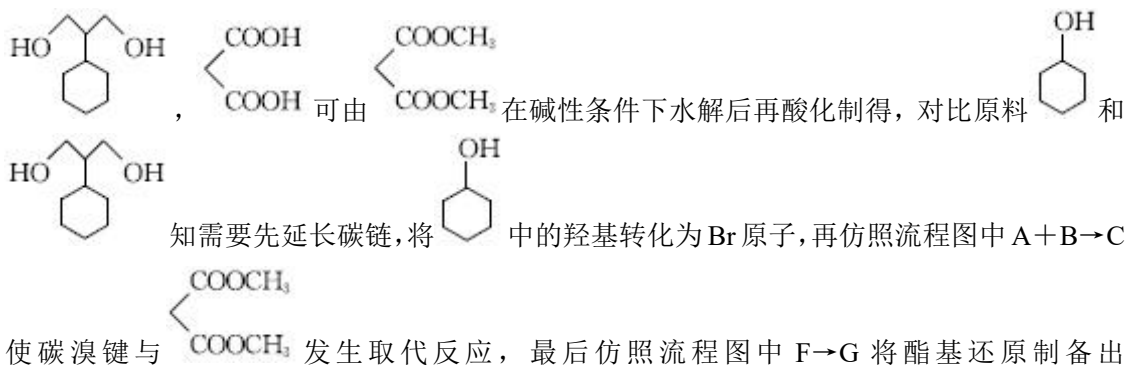


名卷优选

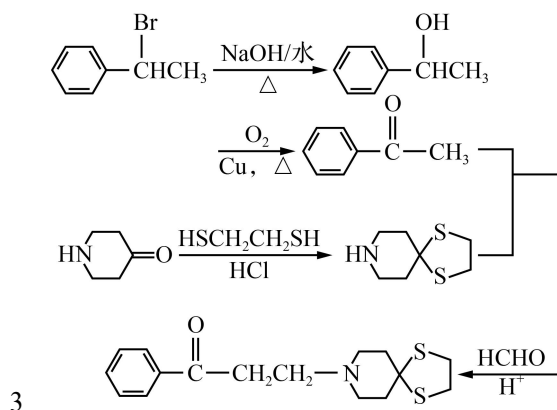
【3 年真题】









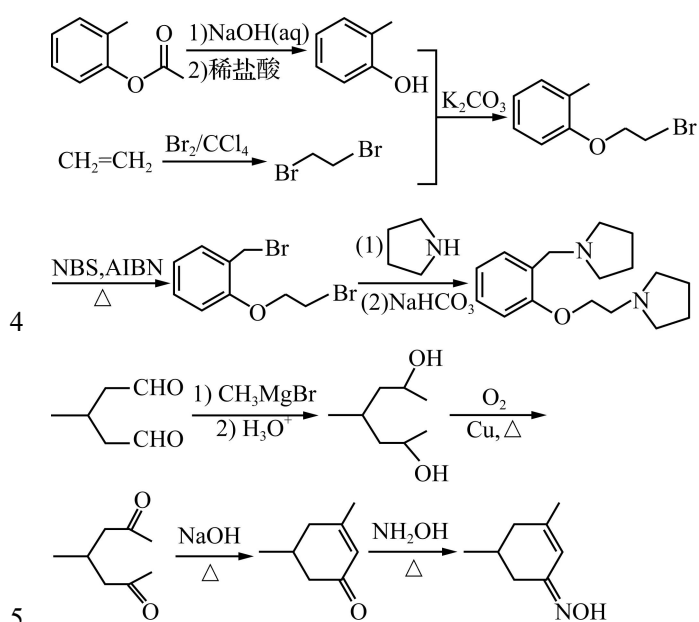
解析：由目标产物的结构简式逆推可知，合成的目标产物是聚酯，其单体为 和



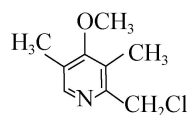
，具体合成路线流程图见答案。



解析: 先将  逐步转化为  , 由于  、 均含有 α -H 的酮, 故需要先仿照 E \rightarrow F 将  转化为  , 最后仿照 A \rightarrow B 得目标产物, 具体合成路线见答案。

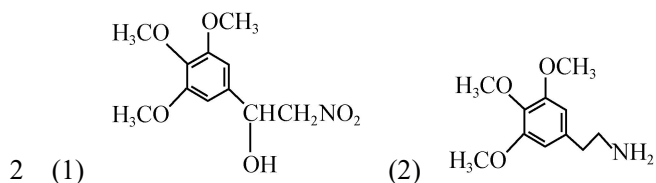


【3 年模拟】

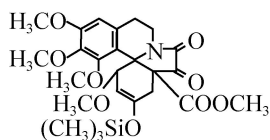


1 (1) 浓硫酸、浓硝酸 (2) 还原反应 (3)

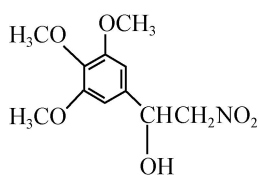
解析：(1) B→C 发生的是苯环硝化反应，所需试剂为浓硫酸、浓硝酸混酸。(2) 由反应条件可知 C→D 发生酰胺基水解，D→E 硝基被还原为氨基。(3) 对比 F、G 的结构，可知 F 中硫连氢原子被 X 中基团取代，X 中有氯原子，除 G 外还有 HCl 生成。



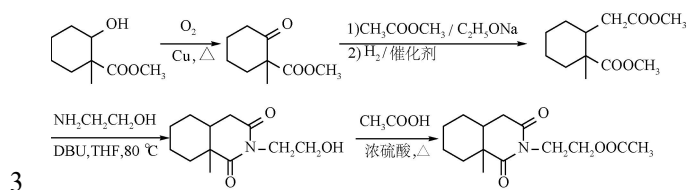
(3) LiAlH_4 中 H 为 -1 价，具有强还原性，会与水或酸反应生成 H_2 (4)

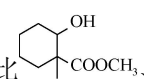
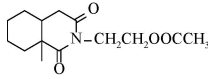



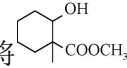
解析：(1) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 分两步，A 中醛基与 CH_3NO_2 发生加成反应生成的 X 为



，X 再发生消去反应得到 B。(3) LiAlH_4 中 H 是 -1 价，与水或酸中 $+1$ 价氢发生反应生成 H_2 ，必须在无水环境中使用。(4) $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 进行加成时，由于含硅反应物中碳碳双键不对称，故还可生成副产物。

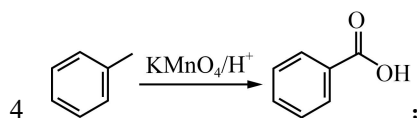


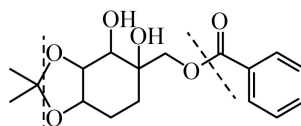
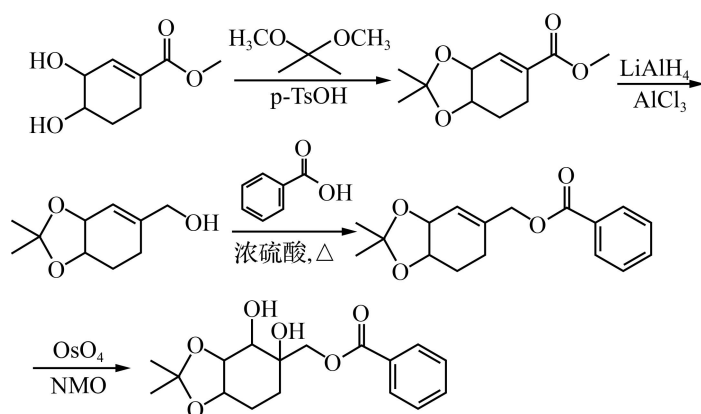
解析：对比 、 知，需要在  上延长碳链并形成含氮杂

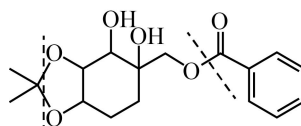
环。可仿照已知信息延长碳链，先将  中的羟基氧化为(酮)羰基，延长碳链后得到

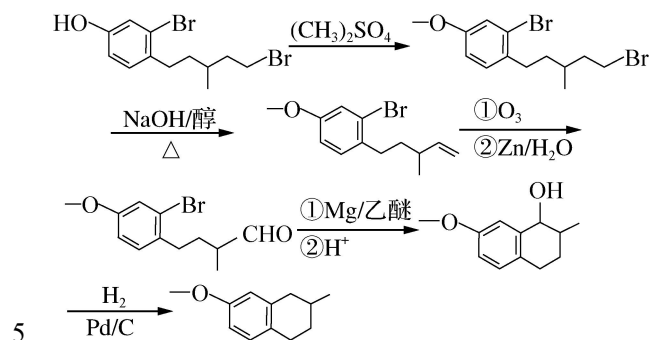
，然后仿照 $\text{C} + \text{F} \rightarrow \text{G}$ 发生酯的胺解形成含氮杂环：，最后发生酯化

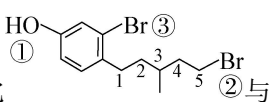
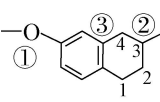
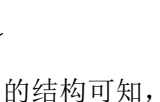
反应得到目标产物，具体合成路线图见答案。



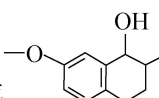


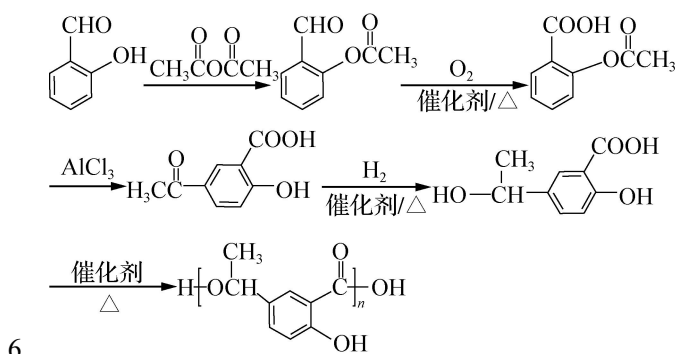
解析：对比反应物与产物可知，产物结构可分为三部分：。左侧利用流程中 E→F 合成，右侧为酯的结构，先将甲苯氧化为苯甲酸，酯基利用题给信息还原为醇，中间两个羟基，利用流程中 D→E 合成。



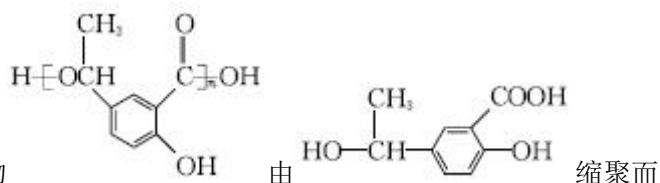
解析：对比  ①与  ②与  ③的结构可知，①号位置的—OH 需要转化

为—OCH₃；②号位置的碳链需要缩短 1 个碳；③号位置上需要成环。酚羟基容易被氧化，①号位置的转化需要优先进行，仿照流程图中 E→F 可以实现①号位置的转化；利用已知信息②可以缩短碳链，故需要先发生卤素原子的消去反应生成碳碳双键，再发生碳碳双键的氧化反应生成醛基，可实现②号位置的转化；先利用已知信息①可将③号位置上的—Br 转化为

—MgBr，仿照流程图中 A→B 生成 ；再仿照流程图中 B→C 可得到 ；具体合成路线流程图见答案。



解析：根据缩聚反应原理知，产物

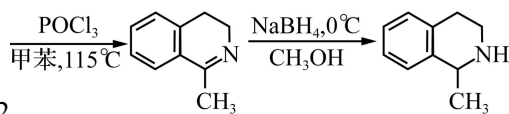
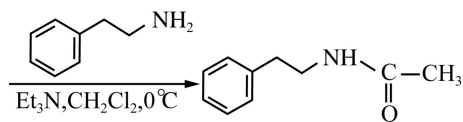
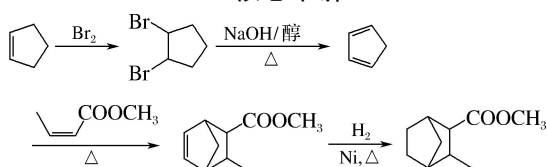


成，对比原料 、，考虑 2 个转换：仿照 A→B→C 在酚羟基对位引入酰基、将—CHO 氧化为—COOH；一定要在 Fries 重排(即仿照 B→C 转化)之前氧化醛基，目的是防止酚羟基被氧化，Fries 重排之后再用 H₂ 还原酮羰基，具体合成路线流程图见答案。

核心串讲

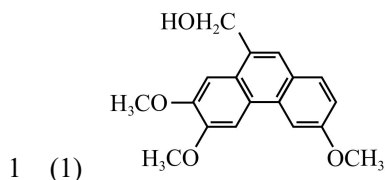
【核心 3】

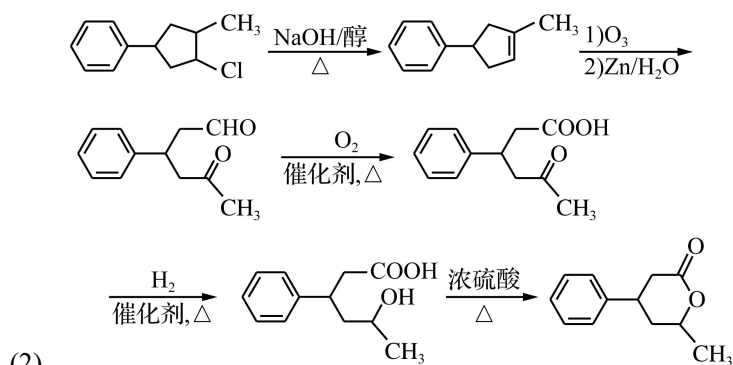
例 1



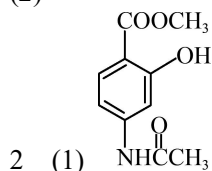
例 2

检测反馈



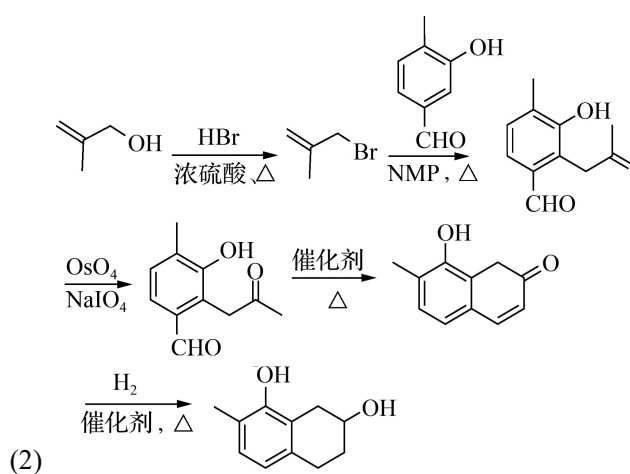


(2)



2

(1)



(2)

解析：(1) A→B 中，氨基上的氢被 $\text{CH}_3\text{COCCH}_3$ 中的 $-\text{CCH}_3$ 取代生成 ，另一产物为 CH_3COOH 。(2) 对比反应物与产物结构，可利用已知信息发生羟醛缩合成环，逆推得中间产物 ，合适的切键位置为图中虚线处 ，逆推得中间产物 ，仿照 B→C 在苯环上—OH 的邻位引入基团。 与 HBr 发生取代反应生成 ，仿照 C→D 将中间产物 中的碳碳双键氧化，生成 ，具体合成路线流程图见答案。

主题5 实验探究与实践
微主题10 化学实验与探究

基础回归

1 **B** 碱石灰为 NaOH 和 CaO 的混合物,既能吸收 HCl 又能吸收 Cl₂,不能用碱石灰除去 Cl₂ 中的 HCl, **A 错误**;铜丝和稀硝酸反应生成硝酸铜、NO 和水,NO 难溶于水,U 形管左侧与大气隔绝,即 NO 存在于无氧环境中, **B 正确**;S 微溶于酒精、易溶于 CS₂,不能用乙醇萃取 CS₂ 中的 S, **C 错误**;关闭 K₁、打开 K₂ 时,该装置为电解池,锌为活性阳极,无氧气生成,阴极生成氢气,则打开 K₁、关闭 K₂ 时,不能形成氢氧燃料电池, **D 错误**。

2 **D** 苹果块变瘪,变干,体现浓硫酸的吸水性, **A 错误**;炭与浓硝酸反应需要加热, **B 错误**;因 Na₂SO₃ 易溶于水,无法做到随关随停, **C 错误**;Ca(OH)₂ 的溶解度随温度的升高而降低,镁与稀盐酸反应放热,饱和石灰水中出现浑浊, **D 正确**。

3 **D** Na₄S₂O₃ 中硫平均显 +1 价,其是“混盐”,可看作是 Na₂SO₃·Na₂S。因 SO₃²⁻、S²⁻ 水解,溶液呈碱性, **A 正确**;加入 H₂SO₄ 发生反应 SO₃²⁻ + 2S²⁻ + 6H⁺ = 3S↓ + 3H₂O, SO₃²⁻ 过量,发生反应 SO₃²⁻ + 2H⁺ = SO₂↑ + H₂O, **B、C 正确**;玻璃中含有 Na₂SiO₃,玻璃棒灼烧,火焰呈黄色,不能说明溶液中含有 Na⁺, **D 错误**。

4 (1) 提高软锰矿中锰的浸出率 作还原剂 (2) 增加 MnCO₃ 的产量(或不引入新的杂质等) MnO₂ + H₂O₂ + 2H⁺ = Mn²⁺ + 2H₂O + O₂↑ (3) 减少碳酸氢铵的分解,提高原料利用

率 MnSO₄ + 2NH₄HCO₃ $\xrightarrow{30\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}}$ MnCO₃ + (NH₄)₂SO₄ + CO₂↑ + H₂O 取最后一次的洗涤滤液 1~2 mL 于试管中,向其中滴加用盐酸酸化的 BaCl₂ 溶液,若无白色沉淀产生,则表明已洗涤干净 (4) $K_{\text{sp}}(\text{MnCO}_3) = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$, 当 Mn²⁺ 沉淀完全时, $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{1.0 \times 10^{-5}} =$

$1.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 若 Mg²⁺ 也能形成沉淀,则要求 $\text{Mg}^{2+} > \frac{2.6 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-6}} \approx 14.4 \text{ mol/L}$, Mg²⁺ 的浓度为 10⁻² mol/L, 远小于 14.4 mol/L, 故 Mg²⁺ 的存在不会影响 MnCO₃ 的纯度。

解析: (1) 软锰矿粉中 Fe、Al 遇浓硫酸发生钝化,生成 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃, 过滤除去这两种氧化物。Mg 被溶解成 Mg²⁺, MnO₂ 中 Mn 元素为 +4 价,产品 MnCO₃ 中 Mn 元素为 +2 价,所以“植物粉”作还原剂,过滤后,滤液中含有 Mg²⁺ 和 Mn²⁺, 加入 NH₄HCO₃ 可以生成 MnCO₃ 沉淀。(2) 用 MnCO₃ 调节 pH, 可增加 Mn²⁺, 最终得出的高纯 MnCO₃ 增多。MnO₂ 作氧化剂, H₂O₂ 作还原剂, 产物为 Mn²⁺ 和 O₂, 根据得失电子守恒、电荷守恒及原子守恒配平。(3) NH₄HCO₃ 受热分解, 故温度不能过高。NH₄HCO₃ 与 MnSO₄ 反应生成 MnCO₃ 沉淀, NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 结合成 (NH₄)₂SO₄, H⁺ 与 CO₃²⁻ 可以生成 CO₂ 和 H₂O。MnCO₃ 沉淀表面有 SO₄²⁻, 检验沉淀是否洗涤干净, 可以检验洗涤液中是否含有 SO₄²⁻。(4) 若使 Mn²⁺ 完全沉淀, 所需 $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $Q(\text{MgCO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Mg}^{2+}) = 1.8 \times 10^{-6} \times 10^{-2} = 1.8 \times 10^{-8}$, $Q(\text{MgCO}_3) < K_{\text{sp}}(\text{MgCO}_3) = 2.6 \times 10^{-5}$, 所以 MgCO₃ 不会产生沉淀, 即不影响 MnCO₃ 的纯度。

【3年真题】

1 **D** 缺少玻璃棒引流, **A** 错误; 应该倾斜着转动滴定管, **B** 错误; 滴定操作时, 应左手控制酸式滴定管活塞, 右手持锥形瓶上端轻微地摇动锥形瓶, **C** 错误。

2 **C** 制备 Cl_2 应使用浓盐酸与 MnO_2 共热, **A** 错误; 应将含 HCl 的 Cl_2 从长导管通入洗气瓶, **B** 错误; Cl_2 在水中的溶解度不大, 应使用 NaOH 溶液来吸收尾气中的 Cl_2 , **D** 错误。

3 **D** 碳酸钠溶液显碱性, 在加热的条件下可以除去废铜屑表面的油污, **A** 正确; 在酸性条件下, 铜与双氧水发生氧化还原反应得到硫酸铜, **B** 正确; 装置丙为过滤装置, 过滤可以除去难溶杂质, 得到硫酸铜溶液, **C** 正确; 用装置丁蒸干溶液得到硫酸铜固体, 而不是 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **D** 错误。

4 **B** 步骤 I 向 CuSO_4 溶液中加适量氨水, 产生的蓝色沉淀是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, **A** 错误; 步骤 II 中, 加氨水后, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 转化为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 溶液呈深蓝色, 加稀盐酸后, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 转化为 Cu^{2+} , 溶液呈蓝色, 故 $c_{\text{深蓝色}}(\text{Cu}^{2+}) < c_{\text{蓝色}}(\text{Cu}^{2+})$, **B** 正确; 深蓝色溶液中, Cu^{2+} 的浓度极低, 且 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的氧化性比 Cu^{2+} 弱, Fe 置换 Cu 的反应很难进行, 不涉及钝化, **C** 错误; 步骤 III 中, 产生的气体是 H_2 , 加盐酸过程中不会产生碱性气体 NH_3 , **D** 错误。

5 **A** 不能在容量瓶中溶解固体, **A** 错误。

6 **C** 60% 硫酸和 $\text{NaHSO}_3(\text{s})$ 可发生反应: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHSO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 因此装置甲可以制取 SO_2 气体, **A** 正确; 气体通入液体时应“长进短出”, 装置乙可以制取 SO_2 水溶液, **B** 正确; SO_2 不会与饱和 NaHSO_3 溶液发生反应, 因此装置丙不能吸收尾气中的 SO_2 , **C** 错误; SO_2 水溶液显酸性, 可用干燥的 pH 试纸检验其酸性, **D** 正确。

7 **B** 相同物质的量的 H_2SO_4 和 CH_3COOH , H_2SO_4 消耗 NaOH 的物质的量较大, 是因为 H_2SO_4 为二元酸, CH_3COOH 为一元酸, 与酸性强弱无关, 故该实验不能验证酸性 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$, **A** 错误; CaCO_3 和 BaCO_3 均为白色沉淀, 无法通过实验现象确定沉淀种类, 故该实验不能验证溶度积常数 $\text{CaCO}_3 > \text{BaCO}_3$, **C** 错误; CH_3COONa 溶液和 NaNO_2 溶液的浓度未知, pH 大小与溶液浓度有关, 故该实验不能验证结合 H^+ 能力 $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_2^-$, **D** 错误。

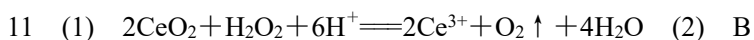
8 **B** 不应加氯水, 应直接加 KSCN 溶液, **A** 错误; Fe^{2+} 水解使溶液呈酸性, 酚酞遇酸不变色, 可改用 pH 试纸, **C** 错误; 也可能是 SO_4^{2-} 或 Fe^{3+} 催化了 H_2O_2 的分解, **D** 错误。

9 **D** 滴加几滴 KSCN 溶液, 无明显现象, 说明无 Fe^{3+} , 滴加几滴新制氯水, 溶液变红, 说明有 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 故该实验探究方案能证明 Fe^{2+} 具有还原性, **A** 正确; 滴加几滴品红溶液, 振荡, 溶液褪色, 加热试管, 溶液又恢复红色, 故该实验探究方案能证明 SO_2 具有漂白性, **B** 正确; 滴加几滴溴水, 振荡, 溶液变蓝, 说明 I^- 被 Br_2 氧化生成 I_2 , 故该实验探究方案能证明 Br_2 的氧化性比 I_2 的强, **C** 正确; 没有给出醋酸和盐酸的浓度, 故不能通过溶液 pH 大小得出 CH_3COOH 是弱电解质, **D** 错误。

10 (1) ① Na_2SiO_3 ② 减少文物与 O_2 的接触; 增大 $c(\text{OH}^-)$, 抑制 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ 反应正向进行 (2) ① $4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{细菌}} \text{FeS} + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$

(3) 分别加入等体积蒸馏水和 0.5 mol/L NaOH 溶液, 浸泡相同时间后, 取等体积上层浸泡液, 分别加入体积相等的 0.5 mol/L HNO₃ 溶液酸化, 再分别滴加 0.05 mol/L AgNO₃ 溶液至沉淀完全

解析: (1) ①酸性氧化物与碱反应生成盐和水。SiO₂ 是酸性氧化物, 与 NaOH 反应生成具有黏性的 Na₂SiO₃, 导致试剂瓶的瓶塞不易打开, 故不能使用带磨口玻璃塞的试剂瓶盛放 NaOH 溶液。②铁质文物暴露在空气中发生吸氧腐蚀的环境是中性或弱酸性的, 碱性溶液 (NaOH 稀溶液或 Na₂CO₃ 溶液) 中 O₂ 的溶解度比弱酸性或中性溶液中更小, O₂ 的氧化性也相对减弱, 故文物浸泡在碱性溶液中比暴露在空气中能减缓吸氧腐蚀。(2) ①反应是在无氧环境中发生的, 由 $\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{FeS} + \text{Fe}(\text{OH})_2$ 知, H 原子由 H₂O 提供, 由电荷守恒知, 产物中含有 OH⁻, 结合原子守恒配平离子方程式, 注意反应条件是“细菌”。



(3) ①使 $c(\text{H}^+)$ 减小, 促进 Ce^{3+} 萃取平衡正向移动, 提高 Ce^{3+} 萃取率 ②适当提高 HNO₃ 浓度; 充分振荡分液漏斗; 用适量萃取剂分多次反萃取 ③ Ce^{3+} 、 H^+

解析: (2) 将 NH₄HCO₃ 溶液滴加到 CeCl₃ 溶液中, 则生成的 Ce₂(CO₃)₃ 沉淀浸泡在 Cl⁻ 中, 所得 Ce₂(CO₃)₃ 表面会附有很多 Cl⁻; 而将 CeCl₃ 溶液滴加到 NH₄HCO₃ 溶液中, 带入的 Cl⁻ 的量很少, 故选 B。(3) ①由萃取原理: $\text{Ce}^{3+}(\text{水层}) + 3\text{HA}(\text{有机层}) \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{A})_3(\text{有机层}) + 3\text{H}^+(\text{水层})$ 知, 酸性条件下, Ce^{3+} 不易被 HA 萃取, 加氨水除去 HCl, 便于 Ce^{3+} 由水层进入有机层。②“反萃取”即是要上述平衡逆向移动, 故可以加入酸, 使平衡逆向进行的程度增大; 或者通过多次反萃取使得有机层的 Ce^{3+} 进入水层, 在操作时, 可以充分振荡, 使 Ce^{3+} 被分离出来。③“反萃取”得到的水溶液中含有 Ce^{3+} 、 H^+ 和 NO₃⁻, 加入氨水和 NH₄HCO₃ 生成 Ce₂(CO₃)₃ 沉淀, 则氨水和 NH₄HCO₃ 会消耗 H⁺, Ce^{3+} 转化为沉淀, 故 Ce^{3+} 和 H⁺ 的物质的量会减小。

【3 年模拟】

1 **B** 应将浓硫酸加入乙醇中, **A 错误**; 乙酸乙酯密度小于水, 应从上口倒出, **C 错误**; 乙酸乙酯在碱性溶液中水解, **D 错误**。

2 **D** 潮湿的 CuBr 受热易分解, 干燥 CuBr 时, 不能用加热烘干法, **D 错误**。

3 **D** 乙烯与溴加成, 除碳碳 π 键断裂还有 Br₂ 中 σ 键的断裂, **D 错误**。

4 **B** 浓盐酸易挥发, Cl₂ 中会混有 HCl 气体(除杂试剂为饱和食盐水)和水蒸气(除杂试剂为浓硫酸), 由于用饱和食盐水洗气会引入水蒸气, 故应该先除 HCl 后干燥, **B 错误**。

5 **A** 由越弱越水解知, 溶液等浓度时 pH 越大, 对应酸的酸性越弱, 注意: 若将 pH 计改为 pH 试纸, 本选项则不正确, 因为 NaClO 溶液能漂白试纸, **A 正确**; 无水乙醇能与 Na 反应放出气体, 会干扰苯酚与钠的反应, **B 错误**; OH⁻ 与 Ag⁺ 反应生成沉淀, 会干扰卤素离子与 Ag⁺ 的反应, 滴入 AgNO₃ 溶液之前, 应该先加硝酸酸化, **C 错误**; 酸性条件下, S²⁻ 与 SO₃²⁻ 发生归中反应 $2\text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$, 硫酸仅提供酸性环境, 不作氧化剂, **D 错误**。

6 **B** 稀硝酸能将 HSO₃⁻ 氧化为 SO₄²⁻, 无法判断是否变质, **A 错误**; 若溶液呈酸性, 则电离大于水解, 若溶液呈碱性, 则水解大于电离, **B 正确**; 滴加酸性高锰酸钾溶液, 若褪

色,说明 NaHSO_3 表现还原性, **C 错误**; FeCl_3 溶液过量,加 KSCN 溶液变红色,无法比较 HSO_3^- 与 Fe^{2+} 还原性强弱, **D 错误**。

7 (1) A (2) 稀硫酸 (3) 将 Na_2CO_3 溶液滴加到 FeSO_4 溶液中 (4) ①(球形)冷凝管
② $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{CH}_3\text{OH} + 8\text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ ③还原相同物质的量的 Na_2CrO_4 , 消耗甲
醇的量更少;用甲醇作还原剂生成 CO_2 会逸出,用乙醇作还原剂生成乙酸,增加步骤Ⅲ中
 NaOH 的用量 (5) $2\text{PrCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \downarrow + 6\text{NaCl}$ 碳酸氢铵沉淀
 PrCl_3 过程生成大量气体,碳酸钠沉淀 PrCl_3 过程没有气体生成,因而沉淀颗粒更加致密
(6) ① $4\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 2\text{Cl}^- = \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12} + 4\text{OH}^-$ ②部分 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ 与
 SO_4^{2-} 反应,减少了其与 Cl^- 的反应,使 Cl^- 去除率降低; SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 生成 CaSO_4 沉淀

解析: (2) “还原”时,为防止还原剂 Na_2SO_3 在强酸性环境中转化为 SO_2 逸出,造成
还原剂的浪费,稀硫酸应缓慢加入,先将 Na_2SO_3 溶液加入三颈烧瓶中,再用分液漏斗缓慢
滴加稀硫酸。(3) 若将 FeSO_4 溶液滴加到 Na_2CO_3 溶液中,则可能产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 杂质。(5) Pr^{3+}
与 HCO_3^- 反应的离子方程式为 $2\text{Pr}^{3+} + 6\text{HCO}_3^- = \text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$, 产生气体的
同时生成沉淀,因此沉淀比较松散。(6) ①“清拆浊不拆”,反应物是石灰乳,则离子方程
式中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不拆分;反应物中有不溶物,则产物中的沉淀不用标沉淀符号。②已知:“ Cl^-
转化为弗氏盐 $[\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}]$ 沉淀而除去,溶液中 SO_4^{2-} 、 I^- 等离子也能发生类似反应Ⅱ而
除去”,故不选用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 除 Cl^- 的原因是防止 SO_4^{2-} 与 Cl^- 竞争跟 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ 反应,且
 SO_4^{2-} 会结合 Ca^{2+} 生成微溶物 CaSO_4 附着在 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ 表面,阻止其与 Cl^- 反应,导致 Cl^-
去除率下降。

8 (1) ①ABC ② $3\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{Cl}_2 \uparrow + \text{NOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (2) ①A ②助燃,有利于海
带充分燃烧 (3) ① $2\text{Ni}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{NiSO}_4 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ②溶液的 pH 不再发生变化
(4) ①及时排出生成的 NH_3 , 增大 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的产率 ②防止倒吸(或作安全瓶、防倒吸)
③取少量最后一次洗涤滤液于试管中,滴加硝酸酸化的硝酸银溶液,若无白色沉淀产生,则
洗涤干净,若有沉淀,则未洗涤干净

9 (1) pH 减小,酸性增强, H^+ 破坏层状镁铝氢氧化物处理剂的结构; $\text{Cr}(\text{VI})$ 由 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、
 HCrO_4^- 转化为 H_2CrO_4 分子,使溶液中可交换的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 阴离子减少 (2) $\text{pH} < 5$, 随着 pH 减小,
溶液中 H^+ 浓度增大,使 Y^{4-} 浓度减小,导致 $\text{NaFeY} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的产率减小 (3) ① $3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3$
+ $18\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ②温度过低,化学反应速率较慢;温度过高,硝酸
分解、盐酸和硝酸挥发 (4) 硫脲浓度越高,单位时间内还原更多 Fe^{3+} , 使 Fe^{3+} 浓度降低,
同时更快生成 S 覆盖在废料表面阻碍反应进行 (5) ①温度高于 80°C , NH_4Cl 受热分解,使
沉钒率下降; NH_4VO_3 的溶解度增大 ②降低 NH_4VO_3 的溶解度,有利于 NH_4VO_3 析出

10 (1) ①10 ②反应消耗 H^+ ; 温度升高抑制 HSO_4^- 的电离 (2) ①温度升高, NO 、
 O_2 的溶解度下降, NO 脱除率下降;随着时间的延长, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 转化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 而
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 对 NO 的吸收能力极低, NO 脱除率下降 ② $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 2\text{I}^- = 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
+ I_2 (3) ① I. 水浴加热 II. 5.04×10^3 III. 反应初始阶段 Ag 浸出速率非常快,一段时间
后 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 与硫化物反应生成难溶 Ag_2S 沉淀 ②较低初始浓度下, SO_4^{2-} 被 O_2 氧化, SO_4^{2-}
浓度下降,导致 AgCl 再析出

解析: (3) ① II. 该反应的平衡常数 $K' = K_{sp}(\text{AgCl}) \times K = 1.8 \times 10^{-10} \times 2.8 \times 10^{13} = 5.04 \times 10^3$ 。
 III. 反应初始阶段 Ag 浸出速率非常快, 一段时间后 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Ag^+ 结合硫化物反应生成难溶 Ag_2S 沉淀。②铜阳极泥中的 Ag 以 AgCl 形式存在, 较低初始浓度下, SO_3^{2-} 被 O_2 氧化, SO_3^{2-} 浓度下降, $\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 平衡逆向移动, AgCl 再析出。

核心串讲

【核心 4】 1 (1) NaOH 进行焰色反应, 火焰也呈黄色; 检验钾元素要透过蓝色钴玻璃观察, 火焰呈紫色, 说明含有钾元素, 反之, 则不含有

(2) 若溶液 Y 中含有 SO_3^{2-} , 滴加硝酸时, SO_3^{2-} 能被氧化成 SO_4^{2-} , 加入 BaCl_2 溶液也会有白色沉淀产生; 若溶液中含有 Ag^+ , 也会有不溶于硝酸的白色沉淀生成

(3) \checkmark Fe^{2+} 的检验方法正确

(4) 废 FeCl_3 蚀刻液中可能存在 FeCl_3 , 一定存在 CuCl_2 和 FeCl_2 , 加入少量铁粉时, Fe 优先与 Fe^{3+} 反应, 故不能说明溶液中不存在 Cu^{2+}

(5) NH_3 极易溶于水, 在溶液 X 中加入 NaOH 稀溶液, 不加热时, NH_3 不会逸出

(6) O_3 、 Cl_2 等也能使品红溶液褪色

(7) 只要是挥发性的浓酸遇蘸有浓氨水的玻璃棒都能产生白烟, 浓盐酸、浓硝酸都符合

(8) H_2SO_3 是中强酸, 电离出的 H^+ 与溶液中的 NO_3^- 能将 SO_3^{2-} 氧化成 SO_4^{2-} , 故该白色沉淀是 BaSO_4

(9) 该溶液还可能是碳酸氢盐溶液或亚硫酸盐溶液或亚硫酸氢盐溶液

(10) 有可能是 NO_2 、 O_3 等氧化性气体, 将 SO_2 氧化为 SO_4^{2-} ; 也有可能是 NH_3 等碱性气体, 生成 BaSO_3 白色沉淀

(11) \checkmark 沉淀部分溶解, 说明沉淀中含有 BaSO_3 和 BaSO_4 , 则 Na_2SO_3 部分被氧化

(12) SO_2 在反应中作还原剂, 体现的是还原性, 而不是漂白性

(13) KIO_3 遇淀粉不变蓝色, 需要将 KIO_3 转化为 I_2 , 再检验

(14) \checkmark 苯层呈紫色, 说明有 I_2 生成, Cu^{2+} 将 I^- 氧化为 I_2 , 自身被还原为 +1 价, 白色沉淀可能为 CuI

2 (1) \checkmark HS^- 水解生成 OH^- : $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$, HS^- 电离生成 H^+ : $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$, 溶液呈碱性, 说明水解程度大于电离程度

(2) \checkmark 遇淀粉溶液显蓝色的是 I_2 , 与 AgNO_3 生成黄色沉淀的是 I^- , 所以 KI_3 中存在 I_2 和 I^- , 即存在 $\text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{I}^-$

(3) 补加 NaOH 溶液, 仍不显红色, 说明无酚酞存在, 酚酞被 H_2O_2 氧化而变质

(4) \checkmark 发生反应: $\text{HCO}_3^- + [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

(5) 根据“越弱越水解”知, CH_3COONa 的碱性强, 对应的 CH_3COOH 的酸性弱

(6) 盐酸的酸性强于 H_2SiO_3 , 但不能说明非金属性 $\text{Cl} > \text{Si}$ 。

(7) 滴有甲基橙的 AgNO_3 溶液显红色, 是因 Ag^+ 水解使溶液呈酸性, 加 KCl 溶液沉淀 Ag^+ , Ag^+ 的水解平衡逆向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小

(8) 事实上, $K_{sp}(\text{BaCO}_3) > K_{sp}(\text{BaSO}_4)$, 但两者的 K_{sp} 相差不大, 一定条件下可以相互转化, 故根据转化实验无法比较二者 K_{sp} 的大小

(9) 发生反应: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} + \text{CO}_3^{2-}$, 说明 Ag_2S 的溶度积更小

(10) \checkmark Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 浓度相同, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的化学式组成相同, 先生成沉淀的 K_{sp} 小

3 (1) 挥发出来的乙醇、生成的乙烯及副反应生成的 SO_2 都能使酸性 KMnO_4 溶液褪色

(2) 稀硫酸在淀粉水解反应中作催化剂, 在未中和硫酸的情况下, 加入的新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 会与硫酸反应生成 CuSO_4 , 再加热时得不到沉淀, 应该先加氢氧化钠中和硫酸后再加新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$

(3) NaOH 与 AgNO_3 溶液反应生成的 AgOH 极不稳定, 分解生成棕褐色的 Ag_2O , 干扰 Br^- 的检验, 应该先加稀硝酸中和 NaOH , 后加 AgNO_3 溶液

(4) 苯酚与浓溴水反应生成的 2, 4, 6 三溴苯酚溶于苯酚中, 看不到有沉淀生成

(5) 向蛋白质溶液中加入饱和氯化钠溶液发生盐析

(6) \checkmark 煤油的主要成分是烃类, 说明钠不能和烃基中的氢反应, 钠能和乙醇反应, 说明钠能和羟基中的氢反应

—— 检测反馈 ——

1 **D** 灼烧氢氧化铝制备氧化铝需要用坩埚, **D** 错误。

2 **A** 鲜花中含有水, 无法验证干燥的氯气有漂白性, **B** 错误; 需要加 NaOH 溶液中和硫酸, **C** 错误; 只能证明盐酸的酸性比硅酸强, 非金属性判断是比较最高价氧化物的水化物的酸性, 氯对应的酸是高氯酸, **D** 错误。

3 **A** 苯酚与浓溴水反应, 体现羟基对苯基的影响, 使苯基邻、对位的氢变活泼, **B** 错误; 碱性溶液中, I_2 与 NaOH 反应, **C** 错误; 两种酸的浓度未知, 无法判断, **D** 错误。

4 (1) $4(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3) + 8\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{CO}_2$ (2) 除去滤渣表面附着的 CrO_4^{2-} , 防止污染环境; 提高 Cr 的利用率 (3) 反应液完全变成绿色 (4) 将锥形瓶中的导管插入水中, 打开止水夹, 用热毛巾捂住抽滤瓶, 观察导管口是否产生气泡

【3 年真题】

1 洗涤,直至向最后一次洗涤液中滴加 AgNO_3 溶液无白色沉淀生成为止,将滤渣放入烧杯中,打开通风设备,边搅拌边加入稀硝酸至无气泡产生,若固体完全溶解,则 AgCl 完全转化,反之,则 AgCl 未完全转化

解析: AgCl 不溶于硝酸,向洗涤干净的滤渣中加入足量稀硝酸,充分搅拌,若滤渣全部溶解,则 AgCl 完全转化,反之,则 AgCl 未完全转化;向滤渣中加入稀硝酸之前,需要先用 AgNO_3 溶液检验滤渣已经洗涤干净,确保滤渣中不含 Cl^- ,防止 Cl^- 重新转化为 AgCl 干扰实验,具体实验方案见答案。

2 用分液漏斗向盛有 MgSO_3 浆料的三颈瓶中缓慢滴加 H_2SO_4 溶液 分批加入少量 MgO 粉末,搅拌,至用 pH 试纸测得 $\text{pH}>5$,过滤,将滤液蒸发浓缩,降温至室温结晶,过滤;所得晶体在 $150\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥

解析: MgSO_3 浆料放在分液漏斗中容易沉降堵塞漏斗,在三颈瓶中一直搅拌不会沉降,可增大其与 H_2SO_4 溶液的接触面积,使反应充分进行;用分液漏斗滴加 H_2SO_4 溶液至三颈瓶中,缓慢滴加的目的是防止反应过于剧烈而失控。

【3 年模拟】

1 (1) 边搅拌边向蚀刻废液中通入足量 O_2 ,充分反应后,将溶液蒸发浓缩至表面出现晶膜,冷却至 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 以下结晶,过滤,将所得晶体在高压 HCl 气体中加热至固体不再变化 (2) 加入足量的浓硝酸,并不断搅拌,同时将生成的气体通入 0.1 mol/L NaOH 溶液中。充分反应至无气泡生成,过滤。将铜电极接直流电源负极,石墨电极接直流电源正极,电解滤液至滤液接近无色 (3) 边搅拌边加入 NaOH 溶液至过量,再加入一定量的甲醛溶液,充分反应与图示电解池中 Y 极相连,将铜片与 X 极相连,加入 $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ 溶液

解析: (3) 由题干信息知,预处理塑料件使其表面覆盖一层铜膜时,涉及的反应为 $\text{HCHO} + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$,需要用到的试剂为 HCHO 溶液、 CuSO_4 溶液、 NaOH 溶液,由“ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ ”知, CuSO_4 溶液中应该先加入 NaOH 溶液,后加入 HCHO 溶液,且加入的 NaOH 溶液是过量的; Cu 片作阳极,连接外接电源正极(即 X 极),预处理后的塑料件作阴极,连接外接电源负极(即 Y 极), $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ 溶液为电镀液。

2 (1) ①> ②调节水准管使两边液面相平,读取量气管内液面刻度数值;点燃酒精灯,加热试管至量气管中液面不再下降;冷却至 $25\text{ }^\circ\text{C}$,调节水准管使两边液面相平,读取量气管内液面刻度数值;重复上述操作进行多次实验 (2) 向锥形瓶中滴加 2~3 滴二苯偶氮碳酰肼,振荡,向锥形瓶中慢慢滴加 $0.020\text{ }00\text{ mol/L Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,边滴加边振荡锥形瓶至加入最后半滴 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液时,颜色变为紫红色,且 30 s 内不褪色;记录滴加 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的体积,重复上述操作 2~3 次 (3) 用分析天平准确称取 $3.269\text{ }0\text{ g}$ 纯锌,将其全部转移至烧杯中,加入 6.0 mol/L 盐酸至纯锌全部溶解,加水稀释并冷却至室温,将烧杯中的溶液沿玻璃棒注入 250 mL 容量瓶,用蒸馏水洗涤烧杯内壁和玻璃棒 2~3 次,洗涤液全部注入容量瓶

解析: (2) 该实验方案实际上是补充滴定操作。先滴加 2~3 滴指示剂(淀粉溶液作指示剂

滴定 I_2 时例外, 指示剂要后加, 接近滴定终点时才滴加指示剂, 目的是减少淀粉裹挟的 I_2 , 减小滴定误差), 再滴加标准溶液, 整个滴定过程要不停振荡锥形瓶, 注意接近滴定终点时改用半滴滴定法, 溶液变色后, 要维持 30 s 内溶液颜色不变, 记录数据并重复滴定操作 2~3 次。(3) 配制一定物质的量浓度溶液的步骤: 计算→称量(分析天平)→溶解(冷却至室温)→转移→洗涤(2~3 次)→定容→摇匀→装瓶。具体配制步骤见答案。

检测反馈

1 (1) 熔融时 KOH 能与瓷坩埚中的 SiO_2 反应 (2) 防止 MnO_2 催化 $KClO_3$ 分解, 提高 $KClO_3$ 的利用率 (3) 边搅拌边滴加 6 mol/L CH_3COOH , 并同时用 pH 计测定溶液的 pH, 当 pH 在 pH=9.5~10.5 时停止滴加, 用砂芯漏斗过滤, 将滤液蒸发浓缩至表面出现晶膜, 停止加热, 冷却至 0 °C 结晶、过滤、用冰水洗涤晶体, 低温干燥

2 (1) 滴加 2~3 滴 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 溶液, 用 0.010 0 mol/L NH_4SCN 标准液滴定, 至溶液恰好变为浅红色且半分钟内不变色 重复滴定操作和计算三次, 求平均值 (2) 偏大

解析: (1) 滴定过量的 Ag^+ 时, 先发生反应 $SCN^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgSCN \downarrow$, 后发生反应 $3SCN^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe(SCN)_3$, 故滴定终点时溶液颜色变为浅红色。(2) 终点读数时俯视, 导致 NH_4SCN 溶液的读数偏小, 则与 NH_4SCN 溶液反应的 $n'(AgNO_3)$ 偏小, 与 AlI_3 反应的 $n(AgNO_3)$ 偏大, 最终所测样品纯度偏大。

3 (1) 用分析天平称量纯铜片质量, 将纯铜片与直流电源正极相连, 铂丝与直流电源负极相连, 两电极平行浸入 $CuSO_4$ 溶液中。接通电源同时打开秒表, 一段时间后关闭电源并记录时间。取出铜片, 用蒸馏水洗涤, 晾干, 用分析天平称量铜片的质量 (2) 铂电极上析出的铜部分脱落、铂电极上有氢气析出

解析: (1) 由计算公式知, 需要测定的数据有时长 t 和铜片的 Δm , 该电解原理与电解精炼铜类似, 区别是本题中阳极是纯铜片, 纯铜片连接外电源正极, 则铂丝作阴极, 连接外电源负极, 浸入 $CuSO_4$ 溶液中的两个电极要平行, 接通电源同时打开秒表, 一段时间后关闭电源并记录时间, 称量铜片的 Δm 之前要洗涤并晾干铜片。

4 边搅拌边向溶液中滴加浓氨水至产生的沉淀完全溶解, 滴加 1 mol/L NaOH 溶液, 直至向静置后的上层清液中继续滴加 NaOH 溶液无沉淀生成, 过滤; 用蒸馏水洗涤沉淀, 直至向最后一次洗涤滤液中滴加 0.1 mol/L $BaCl_2$ 溶液无明显现象

解析: 沉淀速率过快时, $Cu(OH)_2$ 絮状沉淀易裹挟杂质, 故不能用 NaOH 溶液直接沉淀 Cu^{2+} , 需要先将 Cu^{2+} 转化为 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, 再滴加 NaOH 溶液沉淀 Cu^{2+} , 溶液中 $c(Cu^{2+})$ 减小, 可促进 $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$ 平衡正向移动, 使 $Cu(OH)_2$ 缓慢生成, 具体实验方案见答案。