

MATHS PHYSICS & CHEMISTRY FOR MIDDLE SCHOOL STUDENTS (SENIOR HIGH SCHOOL EDITION)

中学生数理化

全面配合教材，注重求实、创新、博学
精准对焦高考，指点方法、技巧、思路
本期刊蝉联全国优秀科技期刊
河南省一级期刊
中国基础教育知识仓库来源期刊
中国邮政校园核心报刊



扫码关注本刊微信
加入我们的俱乐部



高中版

绿色印刷

2022年

第38期 · 总第941期

10月



喜报



2022年高考结束后，经认真比对发现，《中学生数理化（高中版）》上与全国乙卷的撞题情况如下：

数学共计150分，杂志上类似题目占105分，占比约70%

理综物理共计110分，杂志上类似题目占98分，占比约89%

理综化学共计100分，杂志上类似题目占71分，占比约71%

《中学生数理化（高中版）》

2021年9期—2022年8期与2022年高考全国乙卷对照表（部分）

2022年高考全国乙卷	中学生数理化（高中版）	分值	相似度
数学第1题	高考数学2021年9期5页例2 高考数学2022年7-8期15页第1题、30页第2题、36页第1题	5	类似
数学第5题	高考数学2021年12期39页第30题，高考数学2022年7-8期31页第6题	5	类似
数学第11题	高考数学2022年4期26页例4，高考数学2022年7-8期24页第11题	5	类似
数学第15题	高考数学2022年7-8期31页第11题	5	类似
数学第19题	高考数学2022年3期14页例2	12	类似
数学第21题	高考数学2022年5期42页第9、11题，高考数学2022年7-8期30页第21题	12	类似
理综第14题	高考理化2022年1期38页例3，高一使用2021年12期36页例2	6	相似
理综第19题	高考理化2021年11期15页例7、26页8题，高考理化2022年3期21页4题	6	一样
理综第22题	高考理化2021年9期27页11题，高一使用2021年10期35页例题	5	一样
理综第23题	高考理化2021年11期10页例3，高考理化2022年3期4页例2	10	一样
理综第34（1）题	高考理化2022年5期24页14（1）题	5	相似
理综第34（2）题	高考理化2022年5期15页例5	10	一样
理综第8题	高考理化2021年12期18页2题	6	类似
理综第12题	高考理化2022年6期15页6题	6	雷同
理综第13题	高考理化2022年6期15页7题	6	类似
理综第27题	高考理化2021年10期26页27题	8	部分类似

2022年10月
第38期·总第941期
1981年10月创刊

Zhongxuesheng Shulihua

中学生数理化

(高中版) 高考理化

国际标准连续出版物号:
ISSN 1001-6953
国内统一连续出版物号:
CN 41-1099/O
定 价:6.00元

主管单位:河南教育报刊社
主办单位:河南教育报刊社
出版单位:河南教育报刊社
社 长:唐泽仓
总编辑:张保健

编辑:《中学生数理化》(高中版)编辑部
地址:(450044)郑州市惠济区月湖南路
17号1号楼

主 编:赵 平
副 主 编:刘钟华
首席编辑:徐利杰
责任编辑:谢启刚(0371-66310491)
E-mail:282200380@qq.com
张 巧(0371-66370630)
E-mail:120003292@qq.com
王琼霞(0371-66370630)
E-mail:371157227@qq.com

执行美编:张 衡
投稿-答疑信箱:zxsslh_gegs@163.com
电话:0371-66370701
网址:www.shuren100.com
智慧支持:河南省教育学会创新教育专业委员会

发行单位:中国邮政集团有限公司河南省报刊发行局
发行范围:国内外公开发行人
国内订阅:全国各地邮局
国内发行代号:36-59
河南专号 1:36-972
河南专号 2:36-993
国际订阅:中国国际图书贸易集团有限公司
国际发行代号:C1068
自办订阅:河南教育读物发行总社
订阅热线:0371-67129573
发行服务:河南教育报刊社发行部
服务热线:400-659-7019
淘宝网购:



扫描二维码,订阅方便实惠

出版日期:10月16日
印 制:河南文达印刷公司
(450008 郑州市黄河路124号)
(如有印装问题,请寄该公司调换,
反馈电话13838080644)
广告发布登记证:郑惠济市监广发登字
【2019】002号
广告中心(郑州市教之喻文化传播有限
公司):0371-66327883

目次 Contents

知识篇

知识结构与拓展

3 反应热知识难点释疑
姚双双

5 巧辨析 知平衡
——例谈化学平衡状态的判断
郝 丹 马善恒

8 有关电解原理的应用归纳及相关典型计算
苟晓村

创新题追根溯源

12 构建认知模型 提升解题能力
——以化学平衡图像试题为例
宋正华 韩 青 陈宁

15 电离与离子反应高考探源
雷范军

本 刊 承 诺

一、提高刊物质量:

1. 努力提高作者层次,坚决杜绝平庸稿。
2. 坚持稿件评审操作流程,严把稿件质量关。
3. 强化编校质量管理,精编细校,不出差错。

二、坚持办刊思路:

1. 高一注重核心考点剖析,强化核心考点训练。
2. 高二注重核心考点剖析,强化核心考点训练。
3. 高三突出专题,强化命题分析和演练。

三、强化服务意识:

1. 与作者密切联系,及时反馈稿件使用情况。
2. 对读者贴心交流,凡有疑难,及时回复。
3. 对杂志订阅周到服务,及时邮寄,方便快捷。

解题篇

高考命题新动向

20 2022年普通高等学校招生全国统一考试(甲卷)
理科综合化学试题及考查目标分析

张春艳 张平 张福根 张景波 刘洁

30 2022年普通高等学校招生全国统一考试(乙卷)
理科综合化学试题及考查目标分析

谭德鸿 郑奔 关小华 张景波

经典题突破方法

41 例析反应历程类试题的解题方法

冯存良

43 聚焦“特殊点”突破电离平衡常数计算

侯玉贞 赵洋

46 化学平衡常数的计算

刘宇



封面人物

刘宇, 毕业于四川师范大学、中学化学高级教师。四川省化学竞赛优秀辅导教师、泸州市科协代表、泸州市大型考试命题教师、泸州市大型考试阅卷组长、泸县优秀教师、泸县骨干教师。具有八年高中毕业班教学经验, 所带班级成绩突出; 主研(参研)国家级课题1项、省级课题1项、市级课题5项, 具有较强的教育教学和教研能力。近年在省级以上刊物发表各类文章百余篇, 主编(主审)高中化学教辅图书21本。

版权声明

本刊所有文字和图片作品, 未经许可, 不得转载、摘编。凡投稿本刊, 或允许本刊登载的作品, 均视为已授权本刊在刊物、增刊、图书上使用, 以及许可本刊授权合作网站(中国知网、万方数据库或维普资讯网等)以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。本刊支付的稿酬, 已包含授权费用。作者投稿给本刊即意味着同意上述约定, 如有异议请与本刊签订书面协议。

本社广告中心根据《中华人民共和国广告法》等国家有关法律法规审查及刊登广告, 若广告主有超过广告内容的后续行为, 均与本刊及广告中心无关。

封面刊名题字: 华罗庚

顾问单位: 中国数学会 中国物理学会 中国化学会

学术顾问: 任子朝 韩家勋 李勇

委员: (按拼音排序)

陈进前 戴儒京 狄振山 高慧明 郭统福 何万龄 黄干生 蒋天林
李伟 李胜荣 李树祥 刘大鸣 孟卫东 施建昌 隋俊礼 王国平
王后雄 王星元 徐汉屏 余永安 袁竞成 张向东 张援 张北春

反应热知识难点释疑

■山东省泰安英雄山中学 姚双双

在化学反应的过程中,随着物质的变化,能量也在发生着变化。在等温条件下,化学反应体系向环境释放或者从环境吸收的热量就是反应热。

一、与反应热有关的概念

1. 焓变。焓变是定量地研究 25℃、101 kPa 时每摩尔化学反应所放出或吸收的能量(或热量)的物理量,符号为 ΔH ,焓变的常用单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 中和热。在稀溶液中,酸跟碱发生中和反应而生成 1 mol H_2O ,这时的反应热叫中和热。

注意:中和热是以生成 1 mol H_2O 为基准,因为表示中和热的热化学方程式中,水的化学计量数为 1,其酸、碱或盐的化学计量数可以为分数,但必须以生成 1 mol 水为标准;中和反应对象为稀溶液;强酸与强碱中和时生成 1 mol H_2O 均放热 57.3 kJ,弱酸或弱碱电离要吸收热量,所以它们参加中和反应时的中和热小于 $57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 燃烧热。在 101 kPa 时,1 mol 纯物质完全燃烧生成指定产物时所放出的热量,叫该物质的燃烧热。

注意:燃烧热是反应热的一种形式,使用燃烧热的概念时要理解下列要点:①规定是在 101 kPa 压强下测出的热量;②规定可燃物的物质的量为 1 mol;③规定生成物为指定产物。

例 1 下列说法正确的是()。

A. 在 101 kPa 时,1 mol 物质完全燃烧时所放出的热量,叫该物质的燃烧热

B. 酸和碱发生中和反应生成 1 mol 水,这时的反应热叫中和热

C. 燃烧热或中和热是反应热的种类之一

D. 在稀溶液中,1 mol CH_3COOH 和 1 mol NaOH 完全中和时放出的热量与 1 mol HCl 和 1 mol NaOH 完全中和时放出的热量相等

解析:本题主要考查燃烧热、中和热的定

义,特别是这两个概念中应注意的问题。A 项未指明是否为纯物质,也未说明是否生成指定产物;B 项未说明是否为稀溶液;D 项的乙酸为弱酸,电离吸热,在稀溶液中,1 mol CH_3COOH 和 1 mol NaOH 完全中和时放出的热量小于 1 mol HCl 和 1 mol NaOH 完全中和时放出的热量。

答案:C

二、热化学方程式的书写

1. 热化学方程式必须标出能量变化,对于放热反应, ΔH 为“-”;对于吸热反应, ΔH 为“+”。

2. 热化学方程式中必须标明反应物和生成物的聚集状态(用 s、l、g 分别表示固体、液体、气体),因为反应热除跟物质的量有关外,还与反应物和生成物的聚集状态有关。

3. 热化学方程式中各物质的化学计量数只表示物质的量,因此可以用分数,但要注意反应热也发生相应变化, ΔH 的数值与反应式中的系数有关。

例 2 25℃,101 kPa 时,强酸与强碱的稀溶液发生中和反应的中和热 $\Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,辛烷的燃烧热 $\Delta H = -5518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。下列热化学方程式书写正确的是()。

A. $2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + \frac{25}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 8\text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -5518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. $\text{KOH}(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

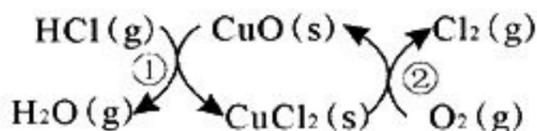
D. $2\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g}) + 25\text{O}_2(\text{g}) = 16\text{CO}_2(\text{g}) + 18\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -5518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解析:中和热专指生成 1 mol 水时所对

应的热量,而A项除生成2 mol H₂O(l)外,还有生成BaSO₄(s)的热效应。B项,应生成H₂O(l);D项,辛烷应为1 mol。

答案:C

例3 用O₂将HCl转化为Cl₂,可提高效益,减少污染。传统上该转化通过如下循环实现。



其中,反应①为 $2\text{HCl}(\text{g}) + \text{CuO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CuCl}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1$,反应②生成1 mol Cl₂(g)的反应热为 ΔH_2 ,则总反应的热化学方程式为____(反应热用 ΔH_1 和 ΔH_2 表示)。

解析:根据图像信息,以某物质为起点,顺着箭头的方向,理顺物质间的转化关系与过程,箭头指向的是生成物,可写出反应②的热化学方程式 $\text{CuCl}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2$ 。根据盖斯定律,结合反应①和反应②的热化学方程式可得总反应的热化学方程式。

答案: $2\text{HCl}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

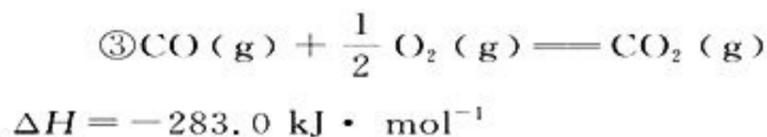
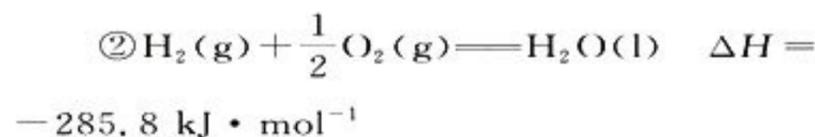
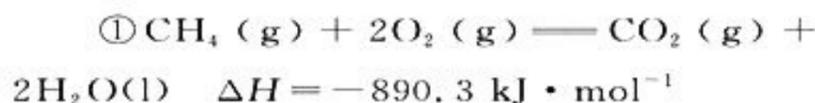
三、反应热的计算

在进行反应热的计算时,经常要用到盖斯定律。盖斯定律指的是在一定条件下,化学反应的反应热只与反应体系的始态和终态有关,而与反应的途径无关。利用盖斯定律解题时,常用已知反应热的热化学方程式相互加合(加、减等数学计算),得到未知反应热的热化学方程式,则相应的反应热做相同的加合即为所求的反应热。热化学方程式可以进行方向改变,方向改变时,反应热数值不变,符号相反;热化学方程式中物质的化学计量数和反应热可以同时改变倍数。

例4 工业上利用天然气(主要成分为CH₄)与CO₂进行高温重整制备CO,已知CH₄、H₂和CO的燃烧热(ΔH)分别为 $-890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则生成1 m³(标准状况)

CO所需热量为_____。

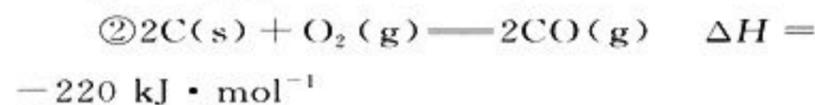
解析:由题中燃烧热可得:



联立①②③,根据盖斯定律,由①-②×2-③×2得 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2) - (-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2) = 247.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,也就是生成2 mol CO,需要吸热247.3 kJ,那么要得到1 m³ CO,放热为 $\frac{1\,000 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 \text{ mol}} \times 247.3 \text{ kJ} = 5.52 \times 10^3 \text{ kJ}$ 。

答案: $5.52 \times 10^3 \text{ kJ}$

例5 已知:① $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



H—H、O=O和O—H键的键能分别为436 kJ·mol⁻¹、496 kJ·mol⁻¹和462 kJ·mol⁻¹,则a为()。

- A. -332 B. -118
C. +350 D. +130

解析:首先,依据盖斯定律对已知热化学方程式进行加合,可得到一个含有常见化学键断裂和形成的热化学方程式;其次,由分子结构可知其所含共价键类型及个数;第三,化学反应的焓变=反应物中总键能-生成物中总键能。根据盖斯定律,由①-②÷2得, $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = (a + 110) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,由 $\text{H}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{H}-\text{H} + \frac{1}{2}\text{O}=\text{O}$ 及键能与反应热关系可知, $(a + 110) = 462 \times 2 - (436 + \frac{496}{2})$,则 $a = +130$ 。

答案:D (责任编辑 谢启刚)

巧辨析 知平衡

——例谈化学平衡状态的判断

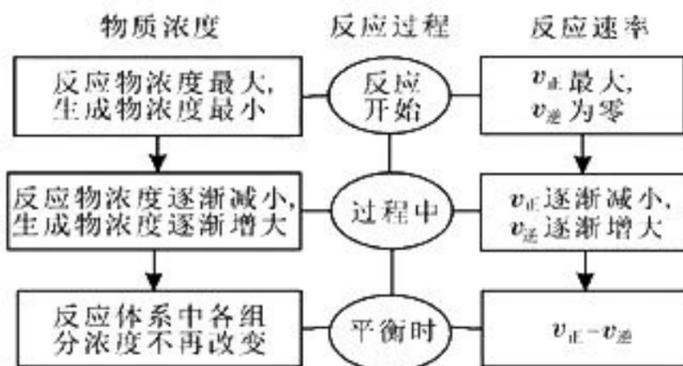
■安徽省蒙城第一中学 郝丹 ■安徽省合肥市第六中学 马善恒

可逆反应知识是高中化学中的重要内容,深刻认识可逆反应中的化学平衡状态的判断,对于学习可逆反应至关重要。化学平衡内容较为抽象,判断可逆反应是否达到平衡状态成为学习中的难点。

一、化学平衡状态的建立

1. 化学平衡状态。在一定条件下,当一个可逆反应进行到正反应速率和逆反应速率相等时,反应物的浓度和生成物的浓度不再发生变化,达到一种表面静止的状态。

2. 化学平衡状态的建立过程。



3. 化学平衡建立过程中化学反应速率的变化图像(见图1)。

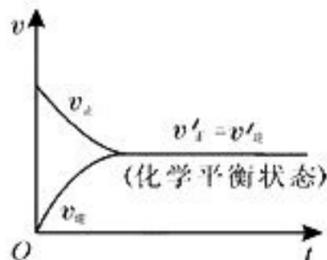


图1

二、化学平衡状态的特征

- ① 逆——化学平衡研究的对象是可逆反应
- ② 等——达到化学平衡状态时,正反应速率和逆反应速率相等
- ③ 动——化学平衡是一种表面静止状态,但反应并未停止,是一种动态平衡
- ④ 定——达到化学平衡状态后,各组分浓度保持不变,不随时间变化而变化
- ⑤ 变——外界条件发生改变时,原平衡状态将被打破,再在新条件下建立新的平衡状态

三、化学平衡状态的判定

1. 直接判定。

(1)对于同一种物质而言,这种物质的生

成速率等于它的消耗速率,说明反应达到化学平衡状态。

(2)对于不同物质而言,化学反应速率之比等于化学计量数之比,但是方向必须相反。即必须是 $v_{正}$ 与 $v_{逆}$ 之比等于化学计量数之比才能判断是平衡状态。

2. 间接判定(一般是指恒温恒容条件下)。

(1)各组分的物质的量、物质的质量、分子数、气体的体积、物质的量浓度保持不变,说明反应达到化学平衡状态。

(2)一般情况下各组分的体积分数、物质的量分数、气体体积分数保持不变,说明反应达到化学平衡状态。

(3)若反应前后的物质都是气体,当 $\Delta V_g \neq 0$ 时,气体的总物质的量,总压强,平均摩尔质量,混合气体的密度(恒温恒压)保持不变,说明反应达到化学平衡状态。

(4)对同一物质而言,断裂的化学键的物质的量与形成化学键的物质的量相等,说明反应达到化学平衡状态。

(5)反应物的转化率不再发生改变,产物的产率不再发生改变,说明反应达到化学平衡状态。

(6)化学反应一般都有热效应(吸热或放热),在绝热的密闭体系中发生反应时,当体系中的温度保持不变时,则反应达到化学平衡状态。

(7)对于反应混合物中存在有颜色变化的物质的可逆反应,若体系中颜色不再改变,则反应达到平衡状态。

总之,遵循变量不变的思想,便可判断反应达到平衡。

3. 具体方法。

在研究化学平衡时要注意“二审”:一审题干条件是恒温恒容还是恒温恒压;二审反应特点,各物质的状态和左右两边气体计量数之和是否相等。另外要注意学会用公式,密度 $\rho =$

$\frac{m}{V}$ 、平均摩尔质量 $\bar{M} = \frac{m}{n}$ 以及 $PV = nRT$ 推出

结论,再进行讨论,具体问题具体分析。

四、典型题目解析

1. 反应前后物质状态都是气体且化学计量数不相等的反应。

例 1 在一定条件下,某体积不变的绝热密闭容器中进行可逆反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 请判断下列各种情况下能说明该反应已经达到化学平衡状态的有()。

- ① N_2 、 H_2 、 NH_3 的浓度相等
- ② 各组分的浓度不再改变
- ③ 容器中 N_2 、 H_2 、 NH_3 浓度之比为 1 : 3 : 2
- ④ $v_{\text{正}}(\text{N}_2) : v_{\text{正}}(\text{NH}_3) = 1 : 2$
- ⑤ $v_{\text{正}}(\text{N}_2) : v_{\text{逆}}(\text{H}_2) = 1 : 3$
- ⑥ $3v_{\text{正}}(\text{H}_2) = 2v_{\text{逆}}(\text{NH}_3)$
- ⑦ 反应混合气体的物质的量不再变化
- ⑧ 反应混合体系的密度不再变化
- ⑨ 单位时间内生成 $n \text{ mol N}_2$ 的同时生成 $3n \text{ mol H}_2$

⑩ 体系的温度不再改变

A. 4 个 B. 5 个 C. 6 个 D. 7 个

解析: ① 化学平衡时反应物浓度可能等于生成物浓度,也可能不等,与各物质的初始浓度及转化率有关,故错误。② 各组分的浓度不再改变,说明正逆反应速率相等,达到平衡状态,故正确。③ 化学平衡时容器中 N_2 、 H_2 、 NH_3 浓度之比可能为 1 : 3 : 2,也可能不等于 1 : 3 : 2,与各物质的初始浓度及转化率有关,故错误。④ $v_{\text{正}}(\text{N}_2) : v_{\text{正}}(\text{NH}_3) = 1 : 2$,都体现正反应速率,未体现正与逆的关系,故错误。⑤ $v_{\text{正}}(\text{N}_2) : v_{\text{逆}}(\text{H}_2) = 1 : 3$,正逆反应速率相等,达平衡状态,故正确。⑥ $3v_{\text{正}}(\text{H}_2) = 2v_{\text{逆}}(\text{NH}_3)$,速率之比不等于计量数之比,故错误。⑦ 正反应体积减小,反应混合气体的物质的量不再变化,达平衡状态,故正确。⑧ 体积不变,都是气体参与的反应,由 $\rho = \frac{m}{V}$ 知容器内气体的密度始终不变化,故错误。⑨ 单位时间内生成 $n \text{ mol N}_2$ 的同时生成 $3n \text{ mol H}_2$,都体现逆反应速率,未体现正与逆的关系,故错误。⑩ 正反应放热,且是绝热密闭容器,因此体系的温度不再改变,反应达平衡状态,故正确。

答案: A

2. 反应前后物质状态都是气体且化学计量数相等的反应。

例 2 在恒温恒容条件下,进行反应 $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$, 下列不能作为该反应达到化学平衡状态的判断标志的是()。

① $v_{\text{正}}(\text{H}_2) = 2v_{\text{逆}}(\text{HBr})$

② 每有 1 mol Br—Br 共价键断裂的同时,有 2 mol H—Br 共价键形成

③ 混合气体的密度不随时间变化而变化

④ 混合气体的平均相对分子质量不随时间变化而变化

⑤ 混合气体的颜色不随时间变化而变化

⑥ 混合气体中氢气的体积分数不随时间变化而变化

⑦ 混合气体总压强不随时间变化而变化

⑧ 混合气体中 HBr 的质量不随时间变化而变化。

A. ②⑦

B. ①②⑦

C. ⑤⑥⑧

D. ①②③④⑦

答案: D

3. 反应前后物质状态既有气体又有固体的反应。

例 3 在一定温度下的定容容器中,发生反应 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$, 能判断反应已经达到化学平衡状态的是()。

A. 混合气体的压强不变

B. 混合气体的密度不变

C. 混合气体的体积不变

D. 混合气体中 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)}$ 不变

解析: 该反应是一个气体体积不变的反应,无论反应是否达到平衡,气体的压强均不变,则混合气体的压强不变不能判断反应已经达到化学平衡状态,故 A 项错误。由化学方程式可知,反应中气体的质量增大,在定容容器中,由 $\rho = \frac{m}{V}$ 知混合气体的密度增大,则混合气体的密度不变,说明反应已经达到化学平衡状态,故 B 项正确。该反应是一个气体体积不变的反应,无论反应是否达到平衡,

气体的体积均不变,则混合气体的体积不变不能判断反应已经达到化学平衡状态,故C项错误。由化学方程式可知,反应向右进行时, $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)}$ 减小,则混合气体中 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)}$ 不变时,说明正逆反应速率相等,反应已经达到化学平衡状态,故D项正确。

答案:BD

4. 反应物为单一固体,生成物全是气体的反应。

例4 在一定温度下的恒容密闭容器中,加入少量A发生反应: $\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{g})$ 。当下列物理量不再发生变化,可以判断该反应达到化学平衡状态的是()。

- ①B的体积分数
 - ②混合气体的压强
 - ③混合气体的总质量
 - ④混合气体的平均相对分子质量
- A. ①②③ B. ②③
C. ①④ D. ①②③④

解析:①固体A是反应物,B、C是生成物且为气体,任何时刻生成1 mol B的同时会生成2 mol C,B与C的物质的量之比始终为1:2,B的体积分数任何时刻都不变,①错误。②这是一个反应前后气体分子数改变的反应,只有达到平衡时,混合气体总压强才不变,因此②正确。③固体A是反应物,B、C是生成物且为气体,反应正向进行,混合气体的质量增加,当混合气体的总质量不变时,说明反应已经达到平衡状态,③正确。④不论反应达没达到平衡状态,B和C的物质的量之比都是1:2,则任何时刻混合气体的平均相对分子质量都不变,④错误。

答案:B

5. 反应物为单一固体,生成物部分是气体的反应。

例5 恒温恒容条件下,容器中加入A发生可逆反应 $\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g}) + 2\text{D}(\text{s})$,下列不能说明该反应达到平衡状态的是()。

- A. 容器内的压强保持不变
- B. 气体的物质的量浓度保持不变
- C. 容器内气体的密度保持不变

D. 气体的平均相对分子质量保持不变

解析:由于该反应中只有生成物C是气体,恒温恒容条件下,随着反应的进行,气体C的质量和物质的量在变化,当不再变化时,说明气体的密度和浓度也不再变化,说明达到了平衡态。因此A项、B项、C项均可说明反应达到了平衡态。D选项,由于生成物只有一种气体,所以相对分子质量一直不变,不能说明反应是否达到平衡态。

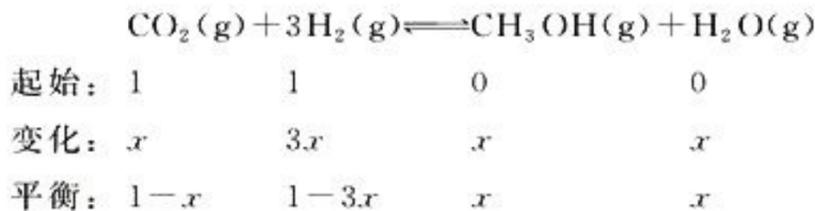
答案:D

6. 给定投料比的反应。

例6 已知反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$,在恒温恒压的容器中通入1 mol CO_2 和1 mol H_2 ,下列一定能说明反应已达平衡状态的是()。

- A. 气体的平均相对分子质量不变
- B. 气体的密度不变
- C. CO_2 的体积分数不变
- D. 容器内气体的总压不变

解析:根据反应知前后都是气体物质,气体质量保持不变,左右两边气体计量数不相等,由 $\bar{M} = \frac{m}{n}$ 知,平均相对分子质量在变化,不变则为平衡态,因此A项正确。气体质量保持不变,左右两边气体计量系数不相等,恒温恒压条件下,气体体积在变化,由 $\rho = \frac{m}{V}$ 知密度在变化,不变则为平衡态,因此B项正确。给定投料比情况下,如 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$,在恒温恒压的容器中通入1 mol CO_2 和1 mol H_2 , CO_2 的体积分数不变不能说明是平衡状态,因为根据“三段式”计算:



可知 CO_2 的体积分数为 $\frac{1-x}{2-2x} = \frac{1}{2}$,一直不变,C项错误。恒压体系,压强一直不变,所以根据D项不能判断是平衡状态。

答案:AB (责任编辑 谢启刚)

有关电解原理的应用归纳及

相关典型计算



宁夏固原第一中学 苟晓村

电解原理的应用是对电解原理的进一步深化、延伸与拓展,这方面知识在高中电化学电解原理深度学习及高考化学工艺流程题型的物质提纯问题中有重要的应用。习题中常出现阴阳极的判断、产物的判断与计算、溶液pH的计算与判断及溶液的复原等,这些都是高中学习的重点与难点,这里有必要加以归纳整理,以提高此方面的学习效率。

一、电解原理的应用

1. 电解饱和食盐水。

(1) 氯碱工业的概念:烧碱、氯气都是重要的化工原料,习惯上把电解饱和食盐水的工业生产称为氯碱工业。

(2) 电解饱和食盐水的原理。

电解装置如图1所示。

通电前,氯化钠溶液中含有的离子有 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 。

通电时, Cl^- 、 OH^- 移向阳极, Na^+ 、 H^+ 移向阴极。

电极反应:阳极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ (氧化反应);阴极反应为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ (还原反应)。

化学方程式: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。

离子方程式: $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。

(3) 氯碱工业生产流程。

工业生产中,电解饱和食盐水的反应是在有离子交换膜的电解槽中进行,其主要生产流程如图2所示。

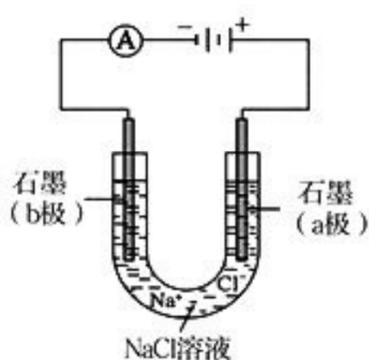


图1

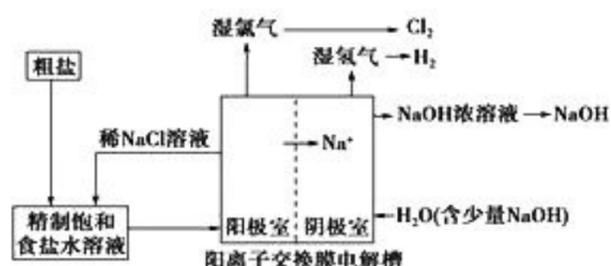


图2

阳离子交换膜的作用:工业上常用特殊的电解槽电解饱和食盐水,一般用阳离子交换膜将电解槽分隔成两部分,它只允许 Na^+ 等阳离子通过,不允许 Cl^- 、 OH^- 等阴离子及气体分子通过,这样既可以防止阴极产的氢气与阳极产生的氯气混合发生爆炸,又可以避免氯气与阴极产生的氢氧化钠溶液反应生成 NaClO 而影响氢氧化钠溶液的产量和质量。注意:阳极区 Cl^- 放电生成 Cl_2 ,生成的 Cl_2 少量溶于水会使阳极区呈酸性。

(4) 氯碱工业产品及其应用。

① 氯碱工业产品主要有 NaOH 、 Cl_2 、 H_2 、盐酸、含氯漂白剂。

② 以电解饱和食盐水为原理的氯碱工业产品在有机合成、造纸、玻璃、肥皂、纺织、印染、农药、金属冶炼等领域中广泛应用。

例1 氯碱工业

以电解精制饱和食盐水的方法制取氯气、氢气、烧碱和氯的含氧酸盐等系列化工产品。图3是离子交换膜法电

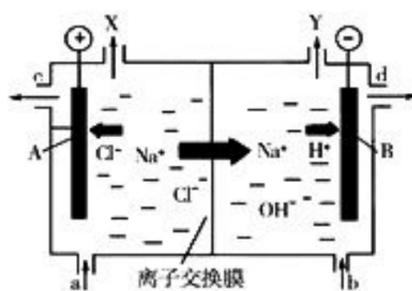


图3

解食盐水的示意图,图中的离子交换膜只允许阳离子通过,请回答下列问题:

- (1) A为____极,X、Y分别是____、____。
- (2) 离子交换膜的作用为____。
- (3) a、b、c、d加入或取出的物质分别是

_____、_____、_____、_____。

解析:本题主要考查氯碱工业电解饱和食盐水的原理,包括对装置的理解与应用,清楚交换膜的作用,及原料、产物的出入方向。

答案:(1)阳 Cl_2 H_2 (2)既阻止 OH^- 进入阳极室与 Cl_2 发生副反应 $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$, 又阻止阳极产生的 Cl_2 和阴极产生的 H_2 混合发生爆炸 (3)饱和食盐水 稀的 NaOH 溶液 稀的食盐水 浓 NaOH 溶液

例2 电解法处理含铬(六价铬)废水的原理如图4所示,阳极区溶液中的离子反应是 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 。下列说法正确的是()。

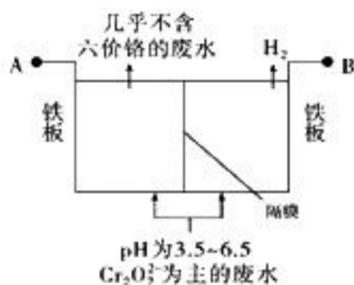


图4

- A. 电解槽中 H^+ 向阳极移动
- B. 阳极的电极反应式是 $\text{Fe} - 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$
- C. 电解一段时间后,阴极区溶液的 pH 升高
- D. 阳极的铁板可用石墨代替

解析:A项错误,因电解过程中, H^+ 向阴极移动。B项错误,因阳极上 Fe 失电子生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 再发生反应。C项正确,因左侧几乎不含六价铬,则左侧为阳极,右侧为阴极,生成 H_2 ,说明 H^+ 放电,由于 H^+ 参与反应被消耗, pH 则升高。D项错误,若石墨代替 Fe ,无法产生 Fe^{2+} ,也无法将 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原成 Cr^{3+} 。

答案:C

2. 电镀。

(1)电镀的概念:利用电解原理在某些金属表面镀上一层其他金属或合金的加工工艺过程。

(2)电镀的主要目的:使金属增强抗腐蚀能力,增加表面硬度及美观度。

(3)电镀池的构成(如图5)。

阳极:将镀层金属浸入电镀液中并与直流电源的正极相连作为阳极。

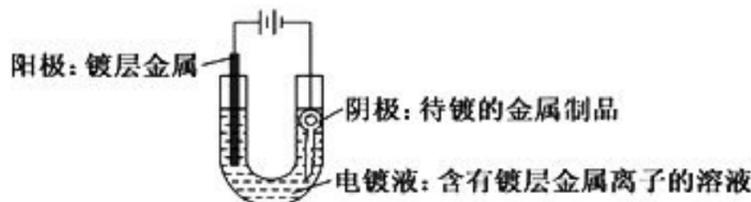


图5

阴极:将待镀金属制品与直流电源的负极相连作为阴极。

电镀液:将含有镀层金属离子的溶液作为电解质溶液。

电镀特点:电镀时,阳极参与电极反应溶解,阳极减少的质量和阴极增加的质量相等;阳极失电子总数和阴极得电子总数相等,电解质溶液的浓度保持不变。

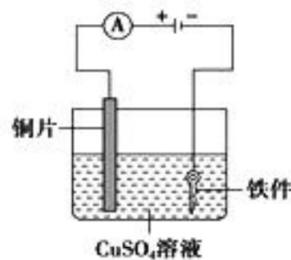


图6

以铁片镀铜为例,实验装置如图6所示。现象:铜片不断溶解,铁件表面镀一层红色的固体。

阳极反应: $\text{Cu} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$ 。

阴极反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ 。

反应特点:反应前后硫酸铜溶液浓度保持不变。

3. 电解精炼铜(如图7)。

精炼原理:电解精炼粗铜时,通常将纯铜作阴极,将粗铜(含 Zn 、 Fe 、 Ni 、 Ag 、 Au 等)作阳极,以 CuSO_4 溶液作为电解质溶液,在直流电

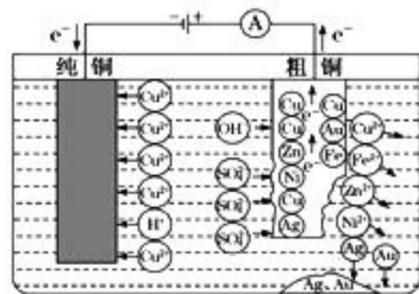


图7

作用下,阳极粗铜逐渐溶解,在阴极上析出纯铜,这样可得纯度达 99.98% 的铜。

电极反应:

阳极反应(粗铜): $\text{Zn} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$, $\text{Fe} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Ni} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}^{2+}$, $\text{Cu} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$ 。

阴极反应(纯铜): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ 。

精炼特点:铜电解精炼时,电解质溶液中的 Cu^{2+} 浓度减小;阳极减少的质量和阴极增加的质量不相等;但阳极失电子总数和阴极得电子总数相等。

除杂原理:在精炼池的阳极中,含杂质的铜不断溶解,比铜更活泼的 Zn、Fe、Ni 等会失去电子,但 Ag、Au 等金属杂质由于失去电子能力比 Cu 弱,难以在阳极溶解,它们则会以单质的形式沉积在精炼池底,形成“阳极泥”。这些“阳极泥”经分离后可以得到 Ag、Au 等贵重金属。在阴极,由于溶液中的 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 H^+ 等离子得电子的能力均比 Cu^{2+} 弱,且物质的量浓度均比 Cu^{2+} 小,所以只有 Cu^{2+} 在阴极得电子而析出 Cu,这样,在阴极便得到纯铜。长时间电解后,电解质溶液中的 Cu^{2+} 浓度有所减小,引入的 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 等杂质需定时除去。

例 3 关于镀铜和电解精炼铜,下列说法中正确的是()。

- A. 都用粗铜作阳极,纯铜作阴极
- B. 电解液的成分都保持不变
- C. 阳极反应都只有 $Cu - 2e^- = Cu^{2+}$
- D. 阴极反应都只有 $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

解析:电镀时镀件作阴极;电解精炼铜时电解液成分改变;电解精炼铜时,杂质若有比铜活泼的金属(如锌),则还会发生反应 $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$ 。

答案:D

例 4 金属镍有广泛的用途,粗镍中含有少量 Fe、Zn、Cu、Pt 等杂质,可用电解法制备高纯度的镍,下列叙述正确的是(已知氧化性 $Fe^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$)()。

- A. 阳极发生还原反应,其电极反应式为 $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$
- B. 电解过程中,阳极质量的减少量与阴极质量的增加量一定相等
- C. 电解后,电解槽底部的阳极泥中含有 Cu 和 Pt
- D. 电解后,溶液中存在的金属阳离子只有 Fe^{2+} 和 Zn^{2+}

解析:电解法制备高纯度的镍时,粗镍作为阳极,阳极电极反应依次为 $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$ 、 $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$ 、 $Ni - 2e^- = Ni^{2+}$, A 项错误;在电解过程中,阳极 Zn、Fe、Ni 溶解,Cu、Pt 沉积到电解槽底部,阴极只析出 Ni,两极转移的电子数相等,但阳极的质量减

少量与阴极的质量增加量不相等,B 项错误。电解后,溶液中存在的金属阳离子除 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 外,还有 Ni^{2+} ,D 项错误。由于 Cu 和 Pt 的还原性比 Ni 的弱,无法失去电子,便以沉淀的形式沉积于电解槽底部,形成阳极泥,所以 C 项正确。

答案:C

4. 电冶金。

(1)金属冶炼的本质:使矿石中的金属离子获得电子变成金属单质的过程。如 $M^{n+} + ne^- = M$ 。

电解法是冶炼金属的一种重要方法,也是最强有力的氧化还原的手段。

(2)电解法适用范围:主要用于冶炼较活泼的金属(如钾、钠、镁、铝等),注意:不能电解其盐溶液,应电解其化合物的熔融态。如钠、镁、铝的冶炼方法如下:

① 电解熔融的 NaCl 可制取金属 Na (如图 8)。

阳极反应: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$ 。

阴极反应: $2Na^+ + 2e^- = 2Na$ 。

总反应: $2NaCl(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{电解}} 2Na + Cl_2 \uparrow$ 。

② 电解熔融的 $MgCl_2$ 制取金属 Mg。

阳极反应: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$ 。

阴极反应: $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$

总反应: $MgCl_2 \xrightarrow{\text{电解}} Mg + Cl_2 \uparrow$ 。

③ 电解熔融的 Al_2O_3 制取金属 Al。

阳极反应: $6O^{2-} - 12e^- = 3O_2 \uparrow$ 。

阴极反应: $4Al^{3+} + 12e^- = 4Al$ 。

总反应: $2Al_2O_3 \xrightarrow[\text{Na}_3\text{AlF}_6]{\text{电解}} 4Al + 3O_2 \uparrow$ 。

注意:①电解熔融 $MgCl_2$ 冶炼 Mg,而不能电解熔融 MgO 冶炼 Mg,因 MgO 的熔点很高。②电解熔融 Al_2O_3 冶炼 Al,而不能电解 $AlCl_3$ 冶炼 Al,因 $AlCl_3$ 是共价化合物,其熔融态不导电,冰晶石(Na_3AlF_6)作熔剂,降低氧化铝的熔点。③阳极材料(碳)和熔融的 Al_2O_3 需要定期补充。

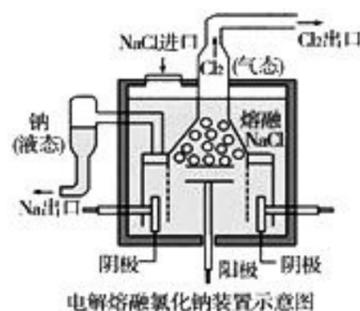


图 8

二、电解的相关典型计算

1. 计算类型。

电解的相关计算主要是两极产物的定量计算,涉及质量、气体的体积、某元素的化合价、溶液的 pH 及物质的量浓度等的计算。

2. 电解计算的依据。

(1)阳极失去的电子数=阴极得到的电子数。

(2)无论是原电池还是电解池,无论是一个“池”还是多个“池”任意串联,串联电路中通过各电解池的电子总数相等。

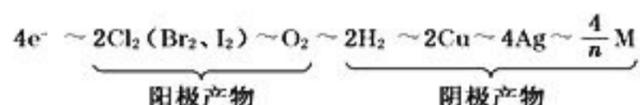
(3)电源输出的电子总数和电解池中转移的电子总数相等。

3. 电解计算的方法。

(1)依电子守恒法计算:此法用于串联电路、阴阳两极产物、正负两极产物、相同电量等类型的计算,其依据是电路上转移的电子数相等。

(2)依总反应式计算:可先写出电极反应式,再写出总反应式,最后根据总反应式列比例计算。

(3)依关系式计算:根据得失电子守恒的关系建立已知量与未知量之间的桥梁,即建立计算所需常见关系式,如以通过 4 mol e^- 为桥梁可构建如下关系式:



(式中 M 为金属, n 为其离子的化合价数值)

注意:在电化学计算中,还常利用 $Q = I \cdot t$ 和 $Q = n(e^-) \times N_A \times 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 来计算电路中通过的电量等。

例 5

如图 9 所示的 A、B 两个电解池中的电极均为铂,在 A 池中加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 溶液, B 池中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液,进行电解。

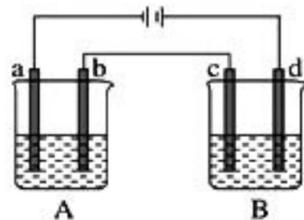


图 9

a、b、c、d 四个电极上所析出物质的物质的量之比是()。

- A. 2 : 2 : 4 : 1 B. 1 : 1 : 2 : 1
C. 2 : 1 : 1 : 1 D. 2 : 1 : 2 : 1

解析:由外电路直流电源知,a、c 为阴极,b、d 为阳极。由电解规律可知,a 极上析出 Cu,b 极上析出 Cl_2 ,c 极上析出 Ag,d 极上析出 O_2 。由电子守恒可知, $2e^- \sim \text{Cu} \sim \text{Cl}_2 \sim 2\text{Ag} \sim \frac{1}{2}\text{O}_2$,所以 a、b、c、d 四个电极上所析出物质的物质的量之比应为 2 : 2 : 4 : 1。

答案:A

例 6

在 $500 \text{ mL Cu}(\text{NO}_3)_2$ 与 NaNO_3 的混合溶液中 $c(\text{NO}_3^-) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,用石墨作电极电解此溶液,当通电一段时间后,两极均收集到标准状况下气体 1.12 L ,假定电解后溶液体积不变,下列说法正确的是()。

- A. 原混合溶液中 $c(\text{Na}^+) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
B. 电解后溶液中 $c(\text{H}^+) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
C. 上述电解过程中共转移 0.4 mol 电子
D. 电解后得到的 Cu 的物质的量为 0.1 mol

解析:

阳极离子放电能力: $\text{OH}^- > \text{NO}_3^-$,依题中信息知,阳极一定是 OH^- 放电,生成氧气 0.05 mol ,转移电子 0.2 mol 。阴极离子放电能力: $\text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Na}^+$,则 Cu^{2+} 先放电,然后是 H^+ 放电,当阴极生成氢气 0.05 mol 时,转移电子 0.1 mol ,依得失电子守恒知, Cu^{2+} 转移 0.1 mol 电子,即 $n(\text{Cu}^{2+}) = 0.05 \text{ mol}$,所以原溶液中 $n[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0.05 \text{ mol}$ 。又因硝酸根总的物质的量为 $n(\text{NO}_3^-) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.5 \text{ L} = 0.15 \text{ mol}$,所以 $n(\text{NaNO}_3) = 0.05 \text{ mol}$,则原混合溶液中 $c(\text{Na}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,即 A 项错误。根据两极均收集等量的气体,并结合以上分析便可得电解总方程式 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu} + \text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$,这样则生成 0.05 mol Cu 、 0.05 mol O_2 、 0.05 mol H_2 和 0.1 mol H^+ ,所以电解后溶液中 $c(\text{H}^+) = \frac{0.1 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,B 项正确,D 项错误。上述电解过程中共转移 0.2 mol 电子,C 项错误。

答案:B

(责任编辑 谢启刚)

构建认知模型 提升解题能力

——以化学平衡图像试题为例

■ 郑州外国语学校 宋正华 韩青 陈宁

化学反应平衡理论是中学化学三大化学原理之一,化学平衡是考查数形结合思想的重要载体。化学平衡图像中的物质百分含量—时间图像、物质百分含量—温度/压强图像和速率—温度/压强图像等知识对迁移能力要求较高。本文以化学平衡图像试题为例构建相关模型,来帮助同学们提升自主解决问题的能力。

一、模型认知与模型构建

1. 物质百分含量/转化率—时间的变化(如图1所示,C%代表生成物的百分含量)。

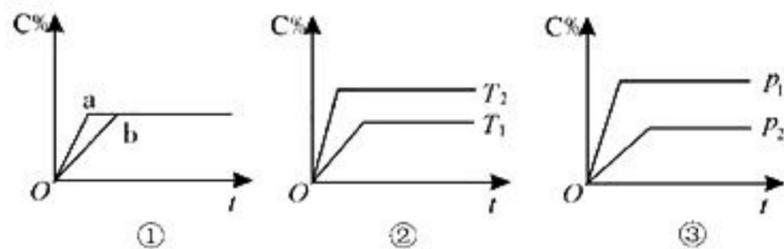


图1

此类题目解题的关键:先拐先平衡,反应速率快(即加入催化剂、反应温度较高或压强较大等影响反应速率的因素)。图1①a比b先平衡,且平衡时C%不变,说明平衡不移动,由此改变的条件是a中加入催化剂或者反应前后气体分子数相同的反应增大压强。由图1②可得出温度 $T_2 > T_1$,且 T_2 时生成物的百分含量高于 T_1 时生成物的百分含量,由此说明正反应 $\Delta H > 0$ 。由图1③可得出 $p_1 > p_2$, p_1 时生成物的百分含量高于 p_2 时生成物的百分含量,所以反应前气体计量系数之和大于反应后气体计量系数之和。该类题目亦可逆向思维,即给出信息画相应图像。

图1中三个图像的共同特点:横坐标为时间,纵坐标是生成物的百分含量,通过图像拐点的横、纵坐标大小比较,得出反应速率的快慢,依据外界因素对反应速率的影响原理,判断同一图像中外界条件的差异(温度的相对高低、压强的相对大小),进而判断反应的热效应和反应前后气体分子数的变化情况。纵坐标为原料转化率或某物种浓度的分

析与其相似。

例1 已知可逆反应 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g)$ ΔH , 在密闭容器中进行。图2表示在不同时刻 t 、温度 T 和压强 p 下B物质在混合气体中的体积分数 $\varphi(B)$ 的变化情况。下列推断中正确的是()。

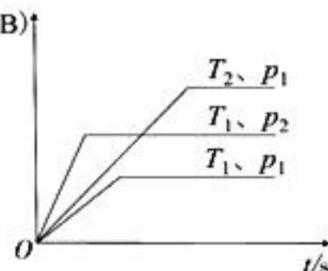


图2

- A. $p_1 < p_2, T_1 > T_2, a + b < c, \Delta H > 0$
- B. $p_1 < p_2, T_1 > T_2, a + b > c, \Delta H > 0$
- C. $p_1 > p_2, T_1 < T_2, a + b < c, \Delta H < 0$
- D. $p_1 > p_2, T_1 < T_2, a + b > c, \Delta H < 0$

解析:当图中有三个变量时,运用控制变量,将图中曲线分成两个对照组: (T_1, p_1) 和 (T_1, p_2) , (T_1, p_1) 和 (T_2, p_1) 。解答该题运用“定一议一”和“先拐先平衡”的原则。

由 (T_1, p_1) 和 (T_1, p_2) 两条曲线可以看出:①温度相同(T_1),压强为 p_2 时达到平衡所需的时间短,即反应速率大,所以 $p_2 > p_1$;②压强较大(即压强为 p_2)时对应的 $\varphi(B)$ 较大,说明增大压强平衡逆向移动,则 $a + b < c$ 。

由 (T_1, p_1) 和 (T_2, p_1) 两条曲线可以看出:①压强相同(p_1),温度为 T_1 时达到平衡所需的时间短,即反应速率大,所以 $T_1 > T_2$;②温度较高(即温度为 T_1)时对应的 $\varphi(B)$ 较小,说明升高温度平衡正向移动,故正反应为吸热反应, $\Delta H > 0$ 。

答案:A

2. 速率—温度/压强($v-T/p$)图像(如图3所示)。

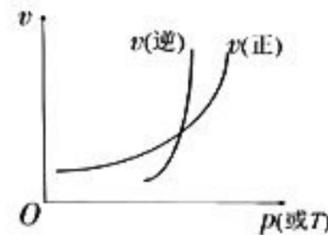


图3

此类曲线表示随着时间变化压强或温度逐渐增大(高),正逆反应速率受浓度和压强或温度的双重影响,图中隐

去了时间坐标。正逆反应速率交点,即二者相等,表明反应处于平衡状态;交点之后判断增大压强或升高温度后平衡的移动方向。如图3所示,随着压强的增大,正、逆反应速率均增大,且逆反应速率增大的幅度大于正反应速率增大的幅度,即 $v_{逆} > v_{正}$,平衡逆向移动,说明正反应方向为气体分子数目增大的方向;随着温度的升高,正、逆反应速率均增大,且逆反应速率增大的幅度大于正反应速率增大的幅度,即 $v_{逆} > v_{正}$,平衡逆向移动,说明正反应为放热反应。

例2 在密闭容器里通入A、B两种气体,发生可逆反应 $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons mC(g) + nD(g)$ 。在一定条件下测得反应速率变化情况如图4所示,下列说法正确的是()。

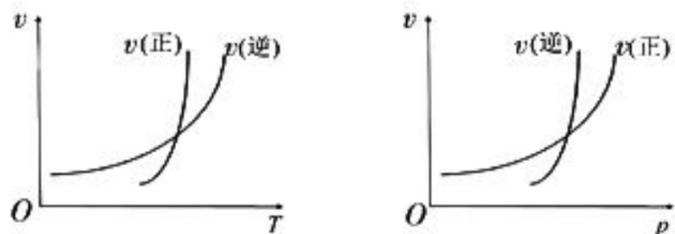


图4

- A. 正反应吸热, $m+n < 3$
- B. 正反应吸热, $m+n > 3$
- C. 正反应放热, $m+n > 3$
- D. 正反应放热, $m+n < 3$

解析:对于 $v-T$ 图像,随着温度升高, $v(正) > v(逆)$,说明正反应方向是吸热反应;对于 $v-p$ 图像,随着压强增大, $v(逆) > v(正)$,说明正反应方向是气体分子总数增大的方向, $m+n > 3$ 。

答案:B

3. 恒温线或恒压线(如图5所示, $C\%$ 为生成物的百分含量)。

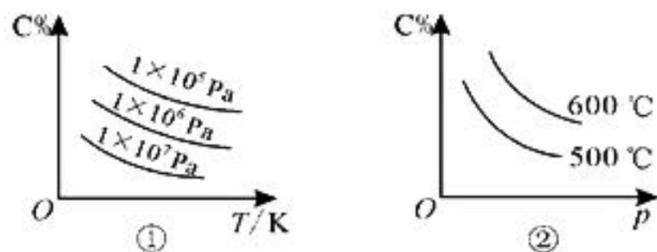


图5

在分析此类变化时,需要控制变量。首先分析一条曲线中纵坐标随横坐标的变化,得出一条结论,然后再确定横坐标相同时,不

同曲线间的纵坐标大小关系,继而得到第二条结论。

例3 可逆反应 $mA(g) + nB(g) \rightleftharpoons pC(g) + qD(g)$,图6表示其生成物C的百分含量($C\%$)与压强、温度的关系,分析图中曲线,可以得出的结论是()。

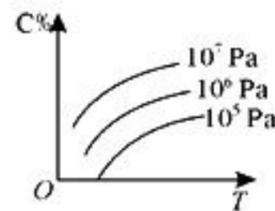


图6

- A. 正反应吸热, $m+n < p+q$
- B. 正反应吸热, $m+n > p+q$
- C. 正反应放热, $m+n > p+q$
- D. 正反应放热, $m+n < p+q$

解析:首先判断曲线的整体变化趋势,随着温度的增加, $C\%$ 增大,说明正反应吸热。其次,判断温度相同时,增大压强 $C\%$ 增大,说明平衡向正反应方向移动,即正反应方向是气体分子总数减小的方向,即 $m+n > p+q$ 。

答案:B

二、模型应用

尽管高考中化学平衡图像形式多种多样,然而知识与能力要求保持相对稳定,需要做到对图像基本模型的迁移和综合应用。

1. 有最值的图像。

例4 在容积相同的五个恒容密闭容器中,分别充入 1 mol N_2 和 3 mol H_2 ,在不同的恒定温度下,均发生反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$,并在 t_1 秒时分别测定五个容器中 NH_3 的体积分数,结果如图7所示。

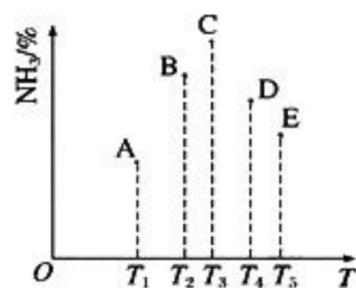


图7

A、B、C、D、E 五点中达到平衡状态的点为_____。

解析:由图像可知正反应为放热反应。最高点C在中间,A点和B点因为温度低、反应速率慢没有达到平衡状态;C点比A点和B点接近平衡状态,因只做了几组实验,测温不连续,因此无法确定C点是否处于平衡状态;D、E两点温度高、反应速率快,且 NH_3 的体积分数与C相比下降了,符合温度高的先拐先平衡。所以D、E确定是平衡状态。

按照前文所述的模型建构方法可画出图8,结论更加一目了然。

答案:D、E

例5 将1 mol N_2 和3 mol H_2 通入恒容密闭容器中,发生反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, 在反应过程中 NH_3 的体积分数随温度的变化如图9所示。

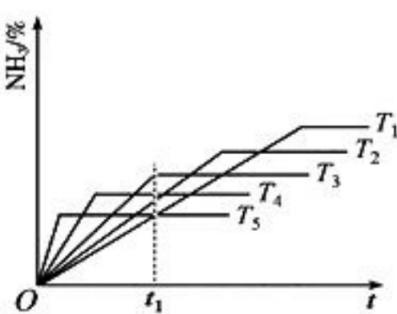


图8

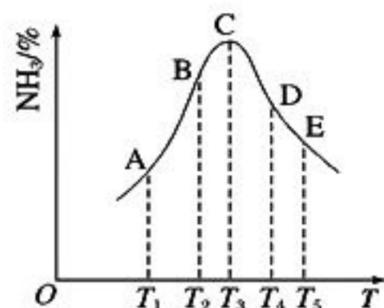


图9

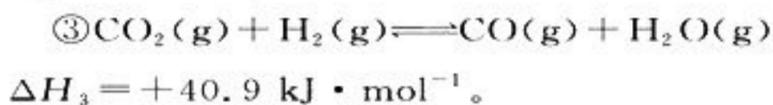
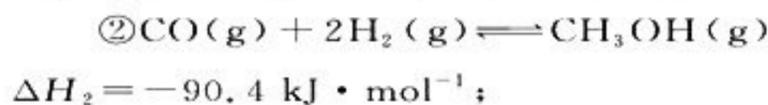
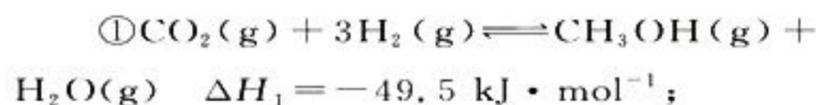
A、B、C、D、E 五点中达到平衡状态的点为_____。

解析:按照前面的模型构建方法,不难得出五点中只有C点为平衡状态。

答案:C点

2. 多反应共存的恒温/恒压线图像综合应用。

例6 以 CO_2 、 H_2 为原料合成 CH_3OH 涉及的主要反应如下:



不同压强下,按照 $n(CO_2) : n(H_2) = 1 : 3$ 投料,实验测定 CO_2 的平衡转化率和 CH_3OH 的平衡产率随温度的变化关系如图10所示。

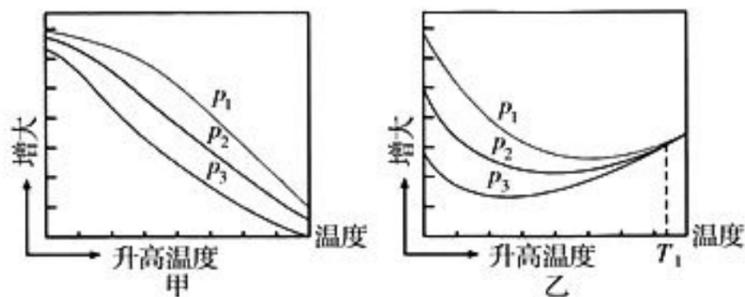


图10

其中纵坐标表示 CO_2 平衡转化率的是图_____ (填“甲”或“乙”);压强 p_1 、 p_2 、 p_3 由大到小的顺序为_____;图乙中 T_1 温度时,三条

曲线几乎交于一点的原因是_____。

解析:合成 CH_3OH 的两个反应均为放热反应,故随着温度升高, CH_3OH 的平衡产率单调降低,便可得出图甲表示 CH_3OH 的平衡产率;固定温度,改变压强,压强越大,甲醇的平衡产率越大,所以图乙表示 CO_2 的平衡转化率变化, CO_2 参与的反应一个为吸热反应,一个为放热反应, CO_2 的平衡转化率随温度变化不是单调的,说明不同反应阶段起主导作用的反应不同,图像显示初始阶段 CO_2 的平衡转化率随温度升高而降低,说明反应①占主导,后来随温度升高 CO_2 的平衡转化率又升高,只有反应③吸热,说明反应③占主导,且反应前后气体分子数相等,所以三条曲线会交于一点。

答案:乙 $p_1 > p_2 > p_3$ T_1 时以反应③为主,反应③前后气体分子数相等,压强改变对平衡没有影响。

点拨:将化学平衡抽象理论知识图像化,图像新颖信息量大,考查综合能力强,既考查考生对化学平衡基础知识的理解,又考查考生读题识图能力。引导考生学会常规模型,并将常规模型应用到新情境新信息的题目中,提高考生真实解决问题的能力,在学习的过程中收获知识并形成化学学科核心素养。

练习:

1. 在密闭容器中充入10 mol CO 和8 mol NO ,发生反应 $2CO(g) + 2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2CO_2(g)$ $\Delta H = -747 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。图11为平衡时 NO 的体积分数与温度、压强的关系。若在M点对反应容器降温,同时缩小体积至体系压强增大,重新达到的化学平衡状态可能是图中A~F点中的()。

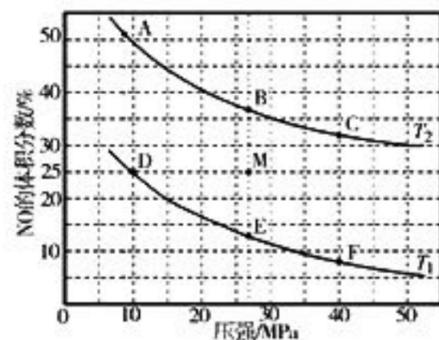


图11



电离与离子反应高考探源

■广东省佛山市高明区教师发展中心 雷范军

电离与离子反应是常见无机物及其应用主题中的重要内容,也是高考必考的核心知识。《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》中要求同学们通过导电性实验认识酸、碱、盐等电解质在水溶液中或熔融状态下能发生电离,能用电离方程式表示某些酸、碱、盐的电离;通过测定导电性、电流或溶液电导率等变化的实验事实,探究电解质溶液中离子反应的实质及发生条件,能用离子方程式正确表示典型物质的主要化学性质;设计常见物质制备、分离、提纯、检验等方案,能分析、解释有关实验现象。下面结合典型试题予以分类解析。

一、电解质及其电离

例 1 下列说法正确的是()。

- A. A点 B. D点
C. C点 D. F点

2. 在一定条件下 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 发生反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 。在容积固定且均为 1 L 的 a、b、c 三个密闭容器中分别充入 1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 和 2 mol $\text{H}_2(\text{g})$, 三个容器的反应温度分别为 T_1 、 T_2 、 T_3 (依次升高) 且恒定不变, 测得反应均进行到 5 min 时 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的浓度如图 12 所示。下列说法正确的是()。

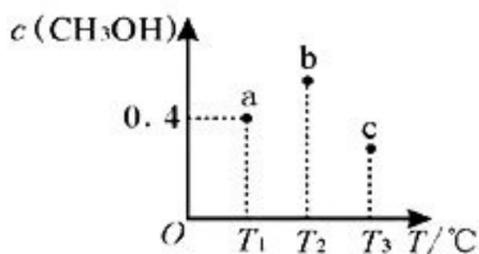


图 12

- A. a 容器中, 0~5 min 时平均反应速率

A. 一次性鉴别等浓度的 KNO_3 、 NH_4Cl 、 Na_2CO_3 三种溶液, 可以采取测定 pH、焰色试验、滴加 AlCl_3 溶液、滴加饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液并微热的方法

B. 设 N_A 为阿伏加德罗常数的值, 1 L $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, HCl 分子的数目为 N_A

C. 鸟嘌呤(G)是一种有机弱碱, 与盐酸反应生成盐酸盐(用 GHCl 表示)。已知 GHCl 水溶液呈酸性, GHCl 在水中的电离方程式为 $\text{GHCl} \rightleftharpoons \text{G} + \text{HCl}$

D. 检验溶液中 FeSO_4 是否被氧化, 取少量待测液, 滴加 KSCN 溶液, 观察溶液颜色变化

解析: KNO_3 溶液显中性, NH_4Cl 溶液显

$v(\text{H}_2) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

B. 反应均进行到 5 min 时, 三个容器中一定达到化学平衡状态的是 b

C. 当三个容器内的反应都达到化学平衡时, CO 转化率最大的是 a

D. 保持温度和容积不变, 若开始时向 b 容器中充入 0.6 mol $\text{CO}(\text{g})$ 、1.2 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 0.4 mol $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$, 则反应开始时 $v(\text{正}) < v(\text{逆})$

答案: 1. D 2. C

注: 本文为河南省基础教育教学研究项目“基于模型认知核心素养的高中化学深度学习研究”(课题编号: JCYC210701044) 阶段性研究成果之一。

(责任编辑 谢启刚)

酸性, Na_2CO_3 溶液显碱性, 可以用测定 pH 的方法鉴别; KNO_3 的焰色试验现象为透过蓝色钴玻璃呈紫色, NH_4Cl 的焰色试验无现象, Na_2CO_3 的焰色试验现象为黄色, 可以用焰色试验的方法鉴别; KNO_3 、 NH_4Cl 、 Na_2CO_3 中只有 Na_2CO_3 能与 AlCl_3 反应有现象, KNO_3 和 NH_4Cl 不能鉴别; $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 有刺激性气味气体产生, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$ 有白色沉淀产生, 而 KNO_3 不反应无现象, 可以鉴别, A 项错误。由 $n=cV$ 可知, $n(\text{HCl}) = 1 \text{ mol}$, HCl 在水溶液里是完全电离的强电解质, 不能再以 1 mol HCl 分子的形式存在, 而是变为 1 mol H^+ 、 1 mol Cl^- , B 项错误。依据已知信息可知, GHCl 为强酸弱碱盐, 在水中电离方程式为 $\text{GHCl} \longrightarrow \text{GH}^+ + \text{Cl}^-$, C 项错误。若 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 能与 SCN^- 生成 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, 溶液变成血红色, 能达到实验目的, D 项正确。

答案:D

【连线教材】教科书以电离为“生长点”, 辨别强电解质还是弱电解质, 辨认常见电解质溶液中溶质存在形式、常见离子的检验, 均属于考生应知应会的必备知识, 而真实情境下陌生电解质的电离及其常见离子的检验原理和方法, 则属于考生必须学会迁移的关键能力。

二、离子共存的判断

例 2 常温下, 下列各组离子在给定溶液中能大量共存的是()。

A. pH = 1 的溶液: Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-

B. pH = 12 的溶液: K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-}

C. pH = 7 的溶液: Na^+ 、 Cu^{2+} 、 S^{2-} 、 Cl^-

D. pH = 7 的溶液: Al^{3+} 、 K^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^-

解析: pH = 1 的溶液呈酸性, 强氧化性的 NO_3^- 与强还原性的 Fe^{2+} 在酸性条件下会发生氧化还原反应, 离子方程式为 $3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, A 项

错误。pH = 12 的溶液呈碱性, K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 与 OH^- 既不能发生复分解反应又不能发生氧化还原反应或络合反应等, 因此能大量共存, B 项正确。pH = 7 的溶液中, Cu^{2+} 、 S^{2-} 会发生反应生成沉淀, $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{CuS} \downarrow$, 因此不能大量共存, C 项错误。pH = 7 的溶液中, Al^{3+} 、 HCO_3^- 会发生双水解, $\text{Al}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$, 因此不能大量共存, D 项错误。

答案:B

【连线教材】教科书以离子反应发生的条件为例, 介绍了酸碱盐溶液参与的复分解反应、氧化还原反应、盐类水解、络合反应发生的条件与反应规律, 离子之间发生上述反应就不能大量共存, 不能发生化学反应则能够大量共存。本题考查限定条件下给定溶液中离子是否大量共存, 关键要弄清楚强氧化性离子和强还原性离子容易发生氧化还原反应、复分解反应或双水解反应的条件, 熟练掌握元素化合物性质、变化和用途。

三、粒子共存及其解释

例 3 对下列粒子组在溶液中能否大量共存的判断和分析均正确的是()。

选项	粒子组	判断和分析
A	Na^+ 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	不能大量共存, 因发生反应: $\text{Al}^{3+} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AlO}_2^- + 4\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
B	H^+ 、 K^+ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-}	不能大量共存, 因发生反应: $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
C	Na^+ 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 H_2O_2	能大量共存, 粒子间不反应
D	H^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 MnO_4^-	能大量共存, 粒子间不反应

解析: Al^{3+} 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀而不是生成 AlO_2^- , A 项错误; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 H^+ 反应生成单质硫、二氧化硫和水, 离子方程式为 $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, B 项正确。 Fe^{3+} 可以将 H_2O_2 氧化, 离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \uparrow$

+2H⁺,因此不能大量共存,C项错误。在酸性条件下,强氧化性的MnO₄⁻能将强还原性的Cl⁻氧化为Cl₂, $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{Cl}^- \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$,因此不能大量共存,D项错误。

答案:B

【连线教材】本题考查离子共存及其原因解释,教科书中介绍了离子方程式的书写步骤、注意事项和常见元素化合物知识,离子共存与离子方程式之间具有内在的关系。解答此类型题不仅要求考生对离子共存知其然,更要求对解释共存与否知其所以然。

四、酸碱盐两两反应过程的导电性

例4 使用如图1所示装置(搅拌装置略)探究溶液离子浓度变化,灯光变化不可能出现“亮→暗(或灭)→亮”现象的是()。

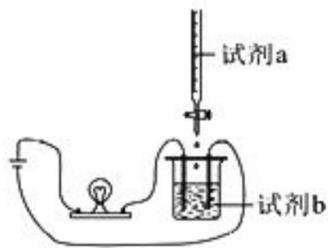


图1

选项	A	B	C	D
试剂 a	CuSO ₄	NH ₄ HCO ₃	H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH
试剂 b	Ba(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ba(OH) ₂	NH ₃ ·H ₂ O

解析:Ba(OH)₂与CuSO₄发生离子反应 $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$,随着反应的进行,溶液中自由移动的离子浓度减小,灯泡变暗,当二者恰好反应时,溶液中几乎不存在自由移动的微粒,灯泡完全熄灭;当CuSO₄溶液过量时,其电离产生的Cu²⁺、SO₄²⁻导电,使灯泡逐渐又变亮,A项不符合题意。Ca(OH)₂与NH₄HCO₃发生离子反应 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,随着反应的进行,溶液中自由移动离子浓度减小,灯泡逐渐变暗,当二者恰好反应时,溶液中自由移动的微粒浓度很小,灯泡很暗;当NH₄HCO₃溶液过量时,其电离产生的NH₄⁺、HCO₃⁻导电,使灯泡逐渐又变亮,B项不符合题意。Ba(OH)₂与H₂SO₄发生离子反应 $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$,随着反应的进行,溶液中

自由移动的离子浓度减小,灯泡变暗,当二者恰好反应时,溶液中几乎不存在自由移动的微粒,灯泡完全熄灭;当H₂SO₄溶液过量时,其电离产生的H⁺、SO₄²⁻导电,使灯泡逐渐又变亮,C项不符合题意。CH₃COOH与氨水发生离子反应 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$,反应后自由移动的离子浓度增大,溶液导电能力增强,灯泡更明亮,不出现亮→暗(或灭)→亮的变化,D项符合题意。

答案:D

【连线教材】教材以酸碱盐的电离和溶液导电性为例,认识电离和电离方程式,这种宏微结合加深学科知识理解的研究方法可以迁移到离子反应的学习理解,通过实验探究可以达到见微知著、见著知微的目的。

五、离子方程式的判断及论证

例5 下列过程中的化学反应,相应的离子方程式正确的是()。

- A. 用碳酸钠溶液处理水垢中的硫酸钙:
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{CaSO}_4 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$
- B. 向次氯酸钙溶液中通入少量二氧化碳气体:
 $\text{ClO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HClO} + \text{HCO}_3^-$
- C. 将SO₂通入酸性KMnO₄溶液中:
 $5\text{SO}_2 + 4\text{OH}^- + 2\text{MnO}_4^- \longrightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mn}^{2+}$
- D. SO₂与KClO溶液反应:
 $\text{SO}_2 + 2\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HClO} + \text{SO}_3^{2-}$

解析:硫酸钙微溶,用碳酸钠溶液处理水垢中的硫酸钙转化为难溶的碳酸钙,离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{CaSO}_4 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$,A项正确。向次氯酸钙溶液中通入少量CO₂气体,发生反应生成CaCO₃和HClO: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{HClO}$,B项错误。酸性溶液中不可能大量存在OH⁻,SO₂通入酸性KMnO₄溶液中,SO₂被MnO₄⁻氧化为SO₄²⁻,MnO₄⁻被SO₂还原为Mn²⁺,再根据得失电子守恒、电荷守恒和元素守恒可得离子方程式 $5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_4^- \longrightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{Mn}^{2+}$,C项错误。由于ClO⁻具有强氧化性,SO₂具有强还

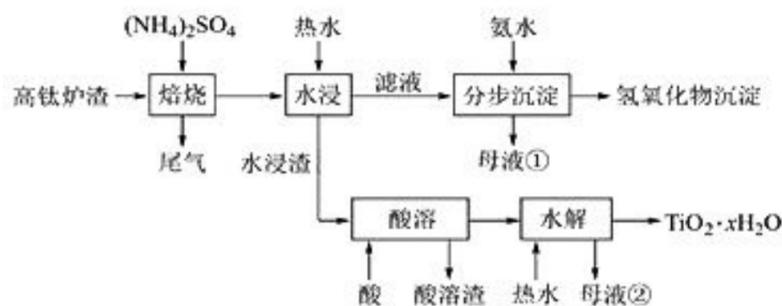
原性, SO_2 与 KClO 溶液反应的离子方程式为 $\text{SO}_2 + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$, D 项错误。

答案:A

【连线教材】本题考查离子方程式书写的步骤、注意事项和规律, 涉及微溶物、难溶物、弱电解质、单质、气体、沉淀等化学式的处理, 以及氧化还原反应的电子守恒、电荷守恒和原子守恒原理等问题。

六、真实情境下离子方程式的书写

例 6 (1) 磁选后的炼铁高钛炉渣, 主要成分有 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 以及少量的 Fe_2O_3 。为节约和充分利用资源, 通过如下工艺流程回收钛、铝、镁等。



TiO^{2+} 水解析出 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 该反应的离子方程式是_____。

(2) 氧化石墨烯具有稳定的网状结构, 在能源、材料等领域有着重要的应用前景, 通过氧化剥离石墨制备氧化石墨烯的一种方法如图 2 所示:

I. 将浓硫酸、 NaNO_3 、石墨粉末在 c 中混合, 置于冰水浴中, 剧烈搅拌下, 分批缓慢加入 KMnO_4 粉末, 塞好瓶口。

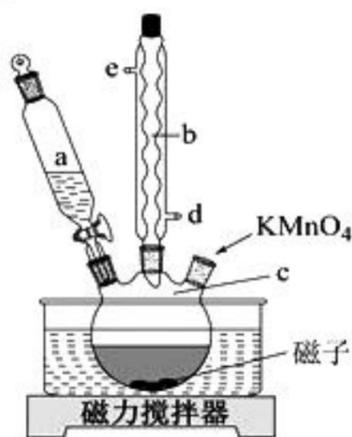


图 2

II. 转至油浴中, $35\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 1 小时, 缓慢滴加一定量的蒸馏水。升温至 $98\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 1 小时。

III. 转移至大烧杯中, 静置冷却至室温。加入大量蒸馏水, 而后滴加 H_2O_2 至悬浊液由紫色变为土黄色。

IV. 离心分离, 稀盐酸洗涤沉淀。

V. 蒸馏水洗涤沉淀。

VI. 冷冻干燥, 得到土黄色的氧化石墨。

氧化石墨。

步骤 III 中, H_2O_2 的作用是_____ (以离子方程式表示)。

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

① I_2 的一种制备方法如下所示:



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

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

(4) 钴(Co)的合金材料广泛应用于航空航天、机械制造等领域。图 3 为水溶液中电解制备金属钴的装置。电解时总反应的离子方程式为_____。

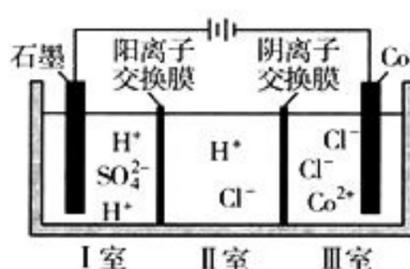
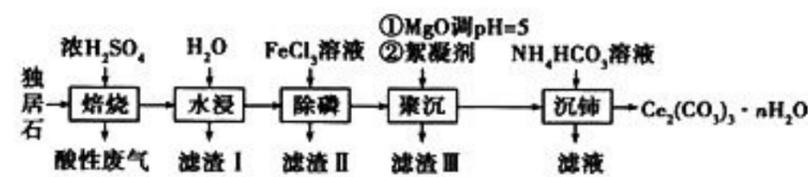


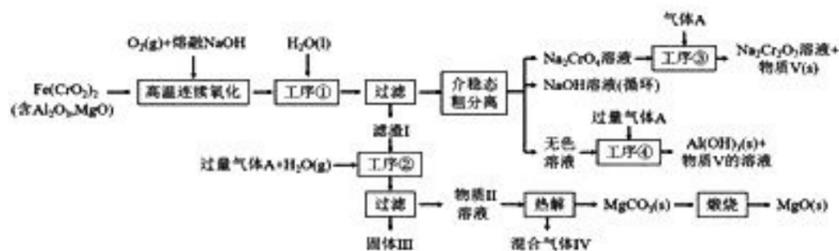
图 3

(5) $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 可用于催化剂载体及功能材料的制备。天然独居石中, 铈(Ce)主要以 CePO_4 形式存在, 还含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaF_2 等物质。以独居石为原料制备 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的工艺流程如下:



“沉铈”过程中, 生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的离子方程式为_____。

(6) 绿色化学在推动社会可持续发展中发挥着重要作用。某科研团队设计了一种熔盐液相氧化法制备高价铬盐的新工艺, 该工艺不消耗除铬铁矿、氢氧化钠和空气以外的其他原料, 不产生废弃物, 实现了 Cr-Fe-Al-Mg 的深度利用和 Na^+ 内循环。工艺流程如下:



工序③中发生反应的离子方程式为

_____。

解析:(1)酸溶后将 TiOSO_4 溶液加入热水稀释并适当加热,能使 TiOSO_4 完全水解生成 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和硫酸,反应的离子方程式为 $\text{TiO}^{2+} + (x+1)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{H}^+$ 。

(2)由滴加 H_2O_2 后发生的现象可知,加入 H_2O_2 的目的是除去过量的 KMnO_4 ,则反应的离子方程式为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \xrightarrow{\Delta} 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

(3)①由流程图可知悬浊液中含 AgI , AgI 可与 Fe 反应生成 FeI_2 和 Ag , FeI_2 易溶于水,在离子方程式中能拆,加入 Fe 粉进行转化反应的离子方程式为 $2\text{AgI} + \text{Fe} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ag} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{I}^-$,生成的银能与硝酸反应生成硝酸银参与循环中。

②先向 NaIO_3 溶液中加入过量的 NaHSO_3 ,生成碘化物即含 I^- 的物质;再向混合溶液中(含 I^-)加入 NaIO_3 溶液,反应得到 I_2 ,上述制备 I_2 的两个反应中 I^- 为中间产物,总反应为 IO_3^- 与 HSO_3^- 发生氧化还原反应,生成 SO_4^{2-} 和 I_2 ,根据得失电子守恒、电荷守恒及元素守恒配平离子方程式,即可得 $2\text{IO}_3^- + 5\text{HSO}_3^- \xrightarrow{\Delta} \text{I}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 。

(4)由图可知,该装置为电解池,石墨电极为阳极,水在阳极失去电子发生氧化反应生成氧气和氢离子,电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \xrightarrow{\Delta} \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$, I 室中阳离子电荷数大于阴离子电荷数,放电生成的氢离子通过阳离子交换膜由 I 室向 II 室移动,钴电极为阴极,钴离子在阴极得到电子发生还原反应生成钴,电极反应式为 $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \xrightarrow{\Delta} \text{Co}$, III 室中阴离子电荷数大于阳离子电荷数,氯离子透过阴离子交换膜由 III 室向 II 室移动,电解的总反应的离子方程式为 $2\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}}$

$2\text{Co} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 。

(5)用碳酸氢铵“沉铈”,则结合原子守恒、电荷守恒可知生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的离子方程式为 $6\text{HCO}_3^- + 2\text{Ce}^{3+} + (n-3)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \uparrow$ 。

(6)工序③中发生的反应为铬酸钠溶液与过量的二氧化碳反应生成重铬酸钠和碳酸氢钠沉淀,反应的离子方程式为 $2\text{Na}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{NaHCO}_3 \downarrow$ 。

答案:(1) $\text{TiO}^{2+} + (x+1)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{H}^+$

(2) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \xrightarrow{\Delta} 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

(3)① $2\text{AgI} + \text{Fe} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ag} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{I}^-$
 AgNO_3 ② $2\text{IO}_3^- + 5\text{HSO}_3^- \xrightarrow{\Delta} \text{I}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

(4) $2\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{Co} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$

(5) $6\text{HCO}_3^- + 2\text{Ce}^{3+} + (n-3)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \uparrow$

(6) $2\text{Na}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{NaHCO}_3 \downarrow$

【连线教材】教科书中介绍了离子反应的广泛应用,本题基于工业生产中资源综合利用真实问题情境,考查工艺流程图中关键环节的离子方程式的书写,可以根据质量守恒定律、物质类别、元素价态等预测并进行证据推理,考查内容包含知识、能力、素养、价值多个维度,考查要求涉及基础性、综合性和应用性等方面。

基于上述六类试题不难看出,电离与离子反应高考题型种类丰富多样,考查知识来源于教科书但又高于教科书,强弱电解质、离子共存、离子方程式的考查常考常新。复习本部分内容的关键不在于机械刷题或题海训练,而在于加强理解、融会贯通、举一反三,学会迁移应用,这样才能真正掌握陌生情境下离子共存判断或离子方程式问题的分析与解答。

(责任编辑 谢启刚)



2022年普通高等学校招生 全国统一考试(甲卷)

理科综合化学试题及考查目标分析

- 广东省佛山市南海区石门中学
- 广东省佛山市第四中学
- 广东省佛山市高明区第一中学

- 张春艳 张平 张福根
- 张景波
- 刘洁

【试题部分】(以原试卷题号为序)

可能用到的相对原子质量: H 1 C 12

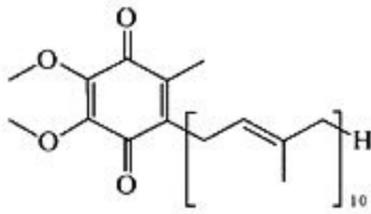
N 14 O 16 F 18 Cl 35.5 Ca 40 Cu 64

一、选择题: 本题共 7 小题, 每小题 6 分, 共 42 分, 在每小题给出的四个选项中, 只有一项是符合题目要求的。

7. 化学与生活密切相关。下列叙述正确的是()。

- A. 漂白粉与盐酸可混合使用以提高消毒效果
- B. 温室气体是形成酸雨的主要物质
- C. 棉花、麻和蚕丝均为碳水化合物
- D. 干冰可用在舞台上制造“云雾”

8. 辅酶 Q₁₀ 具有预防动脉硬化的功效, 其结构简式如下。下列有关辅酶 Q₁₀ 的说法正确的是()。



- A. 分子式为 C₆₀H₉₀O₄
- B. 分子中含有 14 个甲基
- C. 分子中的四个氧原子不在同一平面
- D. 可发生加成反应, 不能发生取代反应

9. 能正确表示下列反应的离子方程式为()。

- A. 硫化钠溶液和硝酸混合:
 $S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$
- B. 明矾溶液与过量氨水混合:



C. 硅酸钠溶液中通入二氧化碳:



D. 将等物质的量浓度的 Ba(OH)₂ 和 NH₄HSO₄ 溶液以体积比 1:2 混合:



10. 一种水性电解液 Zn-MnO₂ 离子选择双隔膜电池如图 1 所示(KOH 溶液中, Zn²⁺ 以 Zn(OH)₄²⁻ 存在)。电池放电时, 下列叙述错误的是()。

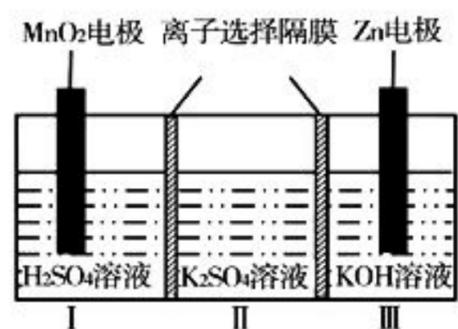


图 1

- A. II 区的 K⁺ 通过隔膜向 III 区迁移
- B. I 区的 SO₄²⁻ 通过隔膜向 II 区迁移
- C. MnO₂ 电极反应: $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$
- D. 电池总反应: $Zn + 4OH^- + MnO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + Mn^{2+} + 2H_2O$

11. N_A 为阿伏加德罗常数的值, 下列说法正确的是()。

- A. 25 °C、101 kPa 下, 28 L 氢气中质子的数目为 2.5N_A

B. 2.0 L 1.0 mol · L⁻¹ AlCl₃ 溶液中, Al³⁺ 的数目为 2.0N_A

C. 0.20 mol 苯甲酸完全燃烧, 生成 CO₂ 的数目为 1.4N_A

D. 电解熔融 CuCl₂, 阴极增重 6.4 g, 外电路中通过电子的数目为 0.10N_A

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

- A. 非金属性: X > Q
B. 单质的熔点: X > Y
C. 简单氢化物的沸点: Z > Q
D. 最高价含氧酸的酸性: Z > Y

13. 根据实验目的, 下列实验及现象、结论都正确的是()。

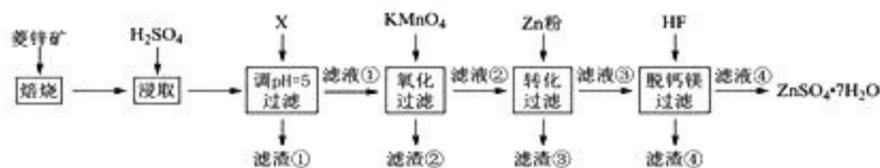
选项	实验目的	实验及现象	结论
A	比较 CH ₃ COO ⁻ 和 HCO ₃ ⁻ 的水解常数	分别测浓度均为 0.1 mol · L ⁻¹ 的 CH ₃ COONH ₄ 和 NaHCO ₃ 溶液的 pH, 后者大于前者	K _b (CH ₃ COO ⁻) < K _b (HCO ₃ ⁻)
B	检验铁锈中是否含有二价铁	将铁锈溶于浓盐酸, 滴入 KMnO ₄ 溶液, 紫色褪去	铁锈中含有二价铁
C	探究氢离子浓度对 CrO ₄ ²⁻ 、Cr ₂ O ₇ ²⁻ 相互转化的影响	向 K ₂ CrO ₄ 溶液中缓慢滴加硫酸, 黄色变为橙红色	增大氢离子浓度, 转化平衡向生成 Cr ₂ O ₇ ²⁻ 的方向移动
D	检验乙醇中是否含有水	向乙醇中加入一小粒金属钠, 产生无色气体	乙醇中含有水

二、非选择题: 共 58 分, 第 26~28 题为必考题, 每个试题考生都必须作答, 第 35~36 题为选考题, 考生根据要求作答。

(一) 必考题: 共 43 分。

26. (14 分) 硫酸锌(ZnSO₄) 是制备各种含锌材料的原料, 在防腐、电镀、医学上有诸多应用。硫酸锌可由菱锌矿制备, 菱锌矿的

主要成分为 ZnCO₃, 杂质为 SiO₂ 以及 Ca、Mg、Fe、Cu 等的化合物。其制备流程如下:



本题中所涉及离子的氢氧化物溶度积常数如表 1 所示。

表 1

离子	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺
K _{sp}	4.0 × 10 ⁻³⁸	6.7 × 10 ⁻¹⁷	2.2 × 10 ⁻²⁰	8.0 × 10 ⁻¹⁶	1.8 × 10 ⁻¹¹

回答下列问题:

(1) 菱锌矿焙烧生成氧化锌的化学方程式为_____。

(2) 为了提高锌的浸取效果, 可采取的措施有_____。

(3) 加入物质 X 调溶液 pH = 5, 最适宜使用的 X 是_____(填标号)。

- A. NH₃ · H₂O B. Ca(OH)₂
C. NaOH

滤渣①的主要成分是_____、_____、_____。

(4) 向 80~90 °C 的滤液①中分批加入适量 KMnO₄ 溶液, 充分反应后过滤, 滤渣②中有 MnO₂, 该步反应的离子方程式为_____。

(5) 滤液②中加入锌粉的目的是_____。

(6) 滤渣④与浓硫酸反应可以释放 HF 并循环利用, 同时得到的副产物是_____、_____。

27. (15 分) 硫化钠可广泛用于染料、医药行业。工业生产的硫化钠粗品中常含有一定量的煤灰及重金属硫化物等杂质。硫化钠易溶于热乙醇, 重金属硫化物难溶于乙醇。实验室中常用 95% 乙醇重结晶纯化硫化钠粗品。回答下列问题:

(1) 工业上常用芒硝(Na₂SO₄ · 10H₂O) 和煤粉在高温下生产硫化钠, 同时生成 CO, 该反应的化学方程式为_____。

(2) 溶解回流装置如下页图 2 所示, 回流前无须加入沸石, 其原因是_____。回流时, 烧瓶内气雾上升高度不宜超过冷凝管高度的 $\frac{1}{3}$ 。若气雾上升过高, 可采取的措施是_____。

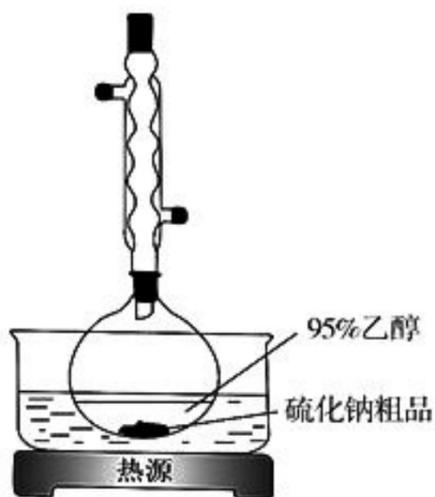


图2

(3)回流时间不宜过长,原因是____。回流结束后,需进行的操作有:

①停止加热 ②关闭冷凝水 ③移去水浴

正确的顺序为____(填标号)。

- A. ①②③ B. ③①②
C. ②①③ D. ①③②

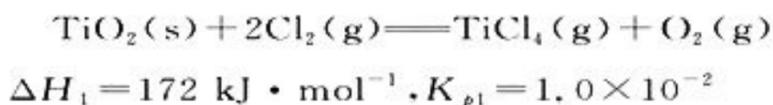
(4)该实验热过滤操作时,用锥形瓶而不能烧杯接收滤液,其原因是____。热过滤除去的杂质为____。若滤纸上析出大量晶体,则可能的原因是____。

(5)滤液冷却、结晶、过滤,晶体用少量____洗涤,干燥,得到 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

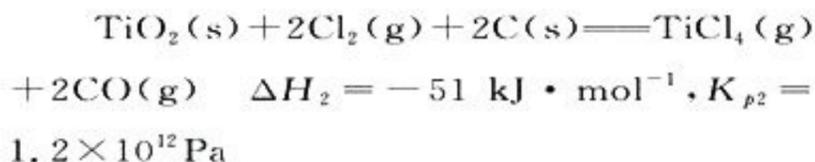
28. (14分)金属钛(Ti)在航空航天、医疗器械等工业领域有着重要用途。目前生产钛的方法之一是将金红石(TiO_2)转化为 TiCl_4 ,再进一步还原得到钛。回答下列问题:

(1) TiO_2 转化为 TiCl_4 有直接氯化法和碳氯化法。在 1000°C 时反应的热化学方程式及其平衡常数如下:

(i)直接氯化:



(ii)碳氯化:



①反应 $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 的 ΔH 为____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, K_p 为____ Pa。

②碳氯化的反应趋势远大于直接氯化,

其原因是____。

③对于碳氯化反应:增大压强,平衡____移动(填“向左”“向右”或“不”);温度升高,平衡转化率____(填“变大”“变小”或“不变”)。

(2)在 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, 将 TiO_2 、C、 Cl_2 以物质的量比 1:2.2:2 进行反应。体系中气体平衡组成比例(物质的量分数)随温度变化的理论计算结果如图3所示。

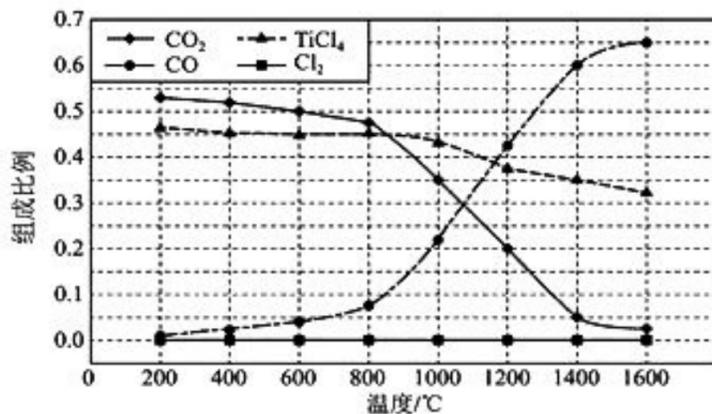


图3

①反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p(1400^\circ\text{C}) =$ ____ Pa。

②图中显示,在 200°C 平衡时 TiO_2 几乎完全转化为 TiCl_4 ,但实际生产中反应温度却远高于此温度,其原因是____。

(3) TiO_2 碳氯化是一个“气—固—固”反应,有利于 TiO_2 -C“固—固”接触的措施是____。

(二)选考题:共15分。请考生从2道题中任选一题作答。如果多做,则按所做的第一题计分。

35. (15分)[选修3:物质结构与性质]

2008年北京奥运会的“水立方”,在2022年冬奥会上华丽转身为“冰立方”,实现了奥运场馆的再利用,其美丽的透光气囊材料由乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)与四氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)的共聚物(ETFE)制成。回答下列问题:

(1)基态F原子的价电子排布图(轨道表示式)为____。

(2)下页图4中a、b、c分别表示C、N、O和F逐级电离能I变化趋势(纵坐标的标度不同)。第一电离能的变化图是____(填标号),判断的根据是____;第三电离能的变化图是____(填标号)。

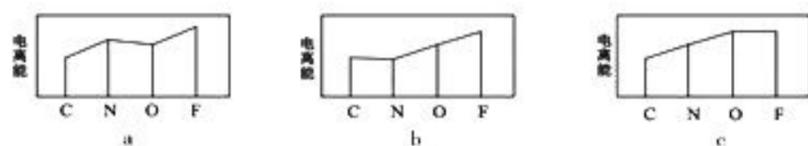


图4

(3) 固态氟化氢中存在 $(HF)_n$ 形式, 画出 $(HF)_3$ 的链状结构_____。

(4) $CF_2=CF_2$ 和 ETFE 分子中 C 的杂化轨道类型分别为_____和_____; 聚四氟乙烯的化学稳定性高于聚乙烯, 从化学键的角度解释原因:_____。

(5) 萤石 (CaF_2) 是自然界中常见的含氟矿物, 其晶胞结构如图 5 所示, X 代表的离子是_____; 若该立方晶胞参数为 a pm, 正负离子的核间距最小为_____ pm。

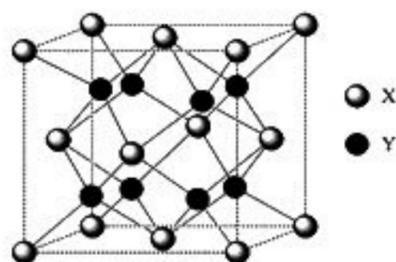
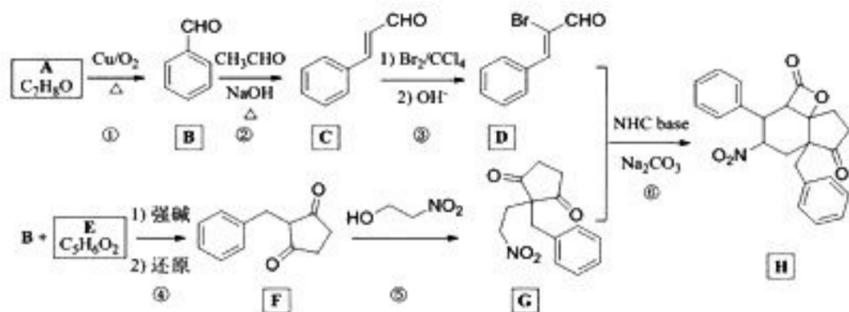


图5

36. (15分) [选修5: 有机化学基础]

用 N-杂环卡宾碱 (NHC base) 作为催化剂, 可合成多环化合物。下面是一种多环化合物 H 的合成路线 (无须考虑部分中间体的立体化学)。



回答下列问题:

(1) A 的化学名称为_____。

(2) 反应②涉及两步反应, 已知第一步反应类型为加成反应, 第二步的反应类型为_____。

(3) 写出 C 与 Br_2/CCl_4 反应产物的结构简式:_____。

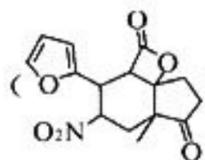
(4) E 的结构简式为_____。

(5) H 中含氧官能团的名称是_____。

(6) 化合物 X 是 C 的同分异构体, 可发生银镜反应, 与酸性高锰酸钾反应后可以得

到对苯二甲酸, 写出 X 的结构简式:_____。

(7) 如果要合成 H 的类似物 H'



(参照上述合成路线, 写出相应的

D' 和 G' 的结构简式:_____、_____。H' 分子中有_____个手性碳 (碳原子上连有 4 个不同的原子或基团时, 该碳称为手性碳)。

【试卷整体评价】

1. 情境取材广泛、真实, 突出价值观念引领。

侧重增强化学与环境保护、医药卫生、能源材料等方面的联系。如第 8 题辅酶 Q_{10} 、第 35 题北京冬奥会场馆使用的高分子材料等情境。如第 28 题金属钛的提取, 通过对应用于社会生产实践中化学原理的考查, 充分体现化学学科推动科技发展和人类社会进步的重要作用, 凸显化学学科的社会价值。

2. 深化基础性考查, 促进考生主动思考。

试题围绕高中化学基础内容, 深入考查考生对有机化学基本概念 (第 8 题)、离子方程式 (第 9 题)、化学反应原理 (第 10 题)、阿伏加德罗常数 (第 11 题)、元素性质与周期律 (第 12 题) 等主干内容的理解能力, 有效鉴别考生的基础是否扎实, 教师是否严格按照高中化学课程标准进行教学。

实验是化学学科重要的研究手段, 第 13 题围绕“盐类水解的应用”“铁及其化合物的性质”“探究影响化学平衡移动的因素”“有机化合物中常见官能团的检验”等重要实验, 考查利用化学反应基本原理、基于实验目的分析实验现象得出结论的能力。

3. 聚焦核心素养, 考查学科关键能力。

试题创新信息呈现方式、设问角度独特, 要求考生多角度、多层次、多维度地认识化学基本规律, 在分析和解决化学问题中考查学科关键能力, 培育核心素养。

第 26 题呈现菱锌矿制备硫酸锌的工艺流程, 提供有关金属离子难溶电解质的溶度积, 要求考生基于数据综合分析整个工艺流程, 引导考生思考不同物质的分离条件。

第 28 题给出不同条件对“钛氯化”反应

平衡转化率的影响,考查变化观念与平衡思想素养,引导考生深刻理解化学平衡的本质。第35题考查碳、氮、氧、氟电离能的变化规律,让考生理解原子结构与元素性质之间的关系。

4. 注重教学实际,推进教考衔接。

试题坚持将课程标准作为命题的主要依据,以陌生的情境考查考生熟悉的知识内容,既满足高等学校选拔要求,又有利于考生实际水平的发挥,如第27题借助硫化钠提纯的情境,考查乙醇、硫化钠的性质,考查回流、过滤等基本操作。第28题,利用“气—固—固”反应的陌生情境,考查考生多角度认识并应用化学反应规律的能力。

试题将化学反应原理、物质结构理论两大化学理论与其他模块内容进行综合考查,促使考生构建系统全面的学科知识体系,与课程改革理念同向同行。如第35题考查乙烯、四氟乙烯及其聚合物的结构与性质的关系。

总体而言,试题深入贯彻落实立德树人根本任务,充分考虑教育教学基本规律、化学学科内容逻辑、考生认知特点,突出学科主干内容,促进考生化学观念、科学思维和正确价值观念的形成与发展,引导考生提升综合素质。

【参考答案与解析部分】

一、选择题

7. D

考查目标及解析:

本题考查了化学原理在生活中的运用,涉及物质的组成、性质及用途。

选项A错误,漂白粉的有效成分次氯酸钙与盐酸混合,不仅不能提高消毒效果,而且会反应生成有毒的氯气。

选项B错误,二氧化碳(CO₂)、氟利昂、甲烷(CH₄)等是地球大气中主要的温室气体。形成酸雨的主要物质是硫氧化物、氮氧化物等。

选项C错误,棉花、麻的主要成分均是纤维素,属于糖类物质,糖类物质的俗称为碳水化合物,但蚕丝主要成分是蛋白质。

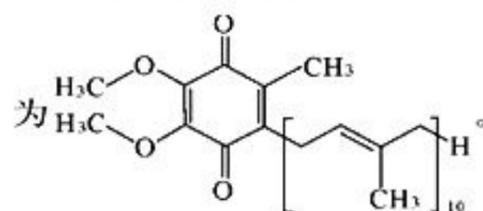
选项D正确,干冰是固态的二氧化碳,干

冰易升华,升华时吸收大量的热,使周围温度降低,水蒸气凝结成了小液滴,形成“云雾”效果。

8. B

考查目标及解析:

本题以辅酶Q₁₀为情境,考查有机聚合物分子式、组成、空间结构及性质。在键线式中,线的端点代表甲基,该有机物的结构简式



选项A错误,根据结构简式,中括号内碳原子数为50,中括号外碳原子数为9,分子式为C₅₉H₉₀O₄。

选项B正确,根据结构简式,中括号外有3个甲基,中括号内甲基有10个,10个重复基团的最后一个连接H原子的碳是甲基,因此共有14个甲基。

选项C错误,双键碳和与其直接相连的四个原子共面,羰基碳原子和与其直接相连的氧原子及另外两个原子共面,因此分子中的四个氧原子在同一平面上。

选项D错误,碳碳双键能发生加成反应,分子中含有甲基,能发生取代反应。

9. D

考查目标及解析:

本题考查离子方程式的书写。

选项A错误,S²⁻有还原性,硝酸有氧化性,硫化钠与硝酸应发生氧化还原反应。

选项B错误,Al(OH)₃不能溶于过量的氨水,故反应的离子方程式为Al³⁺+3NH₃·H₂O=Al(OH)₃↓+3NH₄⁺。

选项C错误,向Na₂SiO₃溶液中通入CO₂时,生成硅酸沉淀,CO₂则根据其通入的量的多少反应为CO₃²⁻或HCO₃⁻,反应的离子方程式为SiO₃²⁻+H₂O+CO₂=H₂SiO₃↓+CO₃²⁻(CO₂少量)或SiO₃²⁻+2H₂O+2CO₂=H₂SiO₃↓+2HCO₃⁻(CO₂过量)。

选项D正确,当Ba(OH)₂与NH₄HSO₄物质的量之比为1:2时,Ba(OH)₂电离出的OH⁻与NH₄HSO₄电离出的H⁺反应生

成水, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 电离出的 Ba^{2+} 与 NH_4HSO_4 电离出的 SO_4^{2-} 反应生成 BaSO_4 沉淀, 反应的离子方程为 $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

10. A

考查目标及解析:

本题以水性电解液 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 离子选择双隔膜电池为情境, 考查了原电池的原理, 包括离子移动方向、电极反应式及电池反应等。

根据题干信息分析, Zn 为电池的负极, 电极反应为 $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, MnO_2 为电池的正极, 电极反应为 $\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。I 区消耗 4 mol H^+ , 生成 1 mol Mn^{2+} , III 区消耗 4OH^- , 生成 $1 \text{ mol Zn}(\text{OH})_4^{2-}$; 为平衡电荷, II 区的 K^+ 向 I 区移动或 I 区的 SO_4^{2-} 向 II 区移动, II 区的 SO_4^{2-} 向 III 区移动或 III 区的 K^+ 向 II 区移动。

根据以上分析, A 选项说法错误, B、C、D 选项说法正确。

11. C

考查目标及解析:

本题以阿伏加德罗常数为主题, 考查气体摩尔体积相关计算、水解、燃烧、电解过程的粒子数量关系等知识。

选项 A 错误, 标准状况是指 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 101 kPa , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 101 kPa 时不能用标准状况下的气体摩尔体积计算气体的物质的量。

选项 B 错误, Al^{3+} 在溶液中水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 因此 $2.0 \text{ L } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AlCl}_3$ 溶液中, Al^{3+} 的数目小于 $2.0N_A$ 。

选项 C 正确, 苯甲酸的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, 根据碳原子守恒, 燃烧时存在关系式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 \sim 7\text{CO}_2$, 0.20 mol 苯甲酸完全燃烧, 生成 CO_2 的数目为 $1.4N_A$ 。

选项 D 错误, 电解熔融 CuCl_2 , 阴极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, 当阴极增重 6.4 g , 即生成 0.1 mol Cu , 外电路中通过的电子数目为 $0.20N_A$ 。

12. D

考查目标及解析:

本题以元素周期表、元素周期律为主题,

考查元素的推断、元素周期律的递变性、分子间作用力大小等知识。

Q、X、Y、Z 是原子序数依次增大的短周期主族元素, Q 与 X、Y、Z 位于不同周期, Y 原子最外层电子数是 Q 原子内层电子数的 2 倍, 则 Q 位于第二周期, X、Y、Z 位于第三周期, Y 原子最外层电子数为 4, 则 Y 为 Si 元素, X、Y 相邻, 则 X 为 Al 元素。Q、X、Y、Z 的最外层电子数之和为 19, Q、Z 的最外层电子数之和为 $19 - 3 - 4 = 12$, 则 Q、Z 分别为 F、P 元素或 O、S 元素或 N、Cl 元素。

选项 A 错误, Al 为金属元素, F、O、N 等为非金属性较强的非金属元素, 因此非金属性: $X < Q$ 。

选项 B 错误, Al 为典型金属晶体, 熔点 $660 \text{ }^\circ\text{C}$, Si 单质为典型共价晶体, 熔点为 $1410 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

选项 C 错误, Q、Z 分别为 F、P 元素或 O、S 元素或 N、Cl 元素, HF、 H_2O 、 NH_3 存在分子间氢键, 沸点较高, 因此简单氢化物的沸点: $Z < Q$ 。

选项 D 正确, Y 为 Si 元素, Z 为 P 或 S 或 Cl 元素, 元素非金属性越强, 其最高价含氧酸的酸性越强, 酸性: $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SiO}_3$, 故最高价含氧酸的酸性: $Z > Y$ 。

13. C

考查目标及解析:

本题以探究实验为情境素材, 以实验目的、操作及现象、结论为主题, 考查运用化学知识解决问题的能力, 考查科学探究学科素养。

选项 A 错误, CH_3COO^- 与 HCO_3^- 水解时存在: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, NH_4^+ 存在时, 有 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, 因此测定等浓度 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 和 NaHCO_3 溶液的 pH, 无法比较 CH_3COO^- 和 HCO_3^- 的水解常数, 应改为 CH_3COONa 溶液, 排除阳离子干扰。

选项 B 错误, 浓盐酸与 KMnO_4 溶液发生反应 $10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{Cl}_2 \uparrow +$

$2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$, 也会导致紫色褪去, 因此无法证明铁锈中是否含有二价铁, 应改为稀硫酸溶解铁锈。

选项 C 正确, K_2CrO_4 溶液中存在转化平衡 2CrO_4^{2-} (黄色) $+ 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙红色) $+ \text{H}_2\text{O}$, 增大氢离子浓度, 该平衡向生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的方向移动。

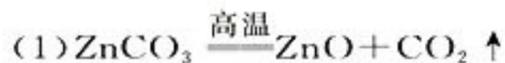
选项 D 错误, 乙醇与金属钠发生反应 $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$, 同样产生无色气体, 因此无法证明乙醇中是否含有水, 应改为无水硫酸铜检验水。

二、非选择题

(一) 必考题

26. 答案及解析:

本题以菱锌矿制备 ZnSO_4 为情境素材, 通过固体矿石的煅烧、溶解、除杂等步骤中试剂的选择、成分的推断等设问, 考查考生综合运用化学知识解决实际问题的能力。根据题干中所给的 K_{sp} , 可计算出 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 恰好完全沉淀为氢氧化物时的 pH。若 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 通过形成氢氧化物的形式除去, 会造成 Zn^{2+} 同时沉淀, 因此, 各金属离子的去除方式分别为 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$, $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{MgF}_2 \downarrow$, $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaF}_2 \downarrow$ 。



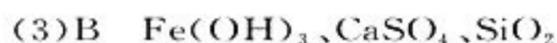
本问考查难溶碳酸盐性质。

碳酸盐焙烧时分解为金属氧化物和 CO_2 。

(2) 粉碎、适当升温、适当增大硫酸浓度等

本问考查如何利用速率等理论来指导生产实践。

可以从速率和浸取完全程度两个角度来改善浸取效果, 适当增大硫酸浓度、适当升高温度都可以提高浸取速率, 增大接触面积不仅可以提高浸取速率, 还可以促进浸取反应发生完全。



本问考查对 K_{sp} 指导生产实际的理解和应用能力。

若使用氨水或 NaOH , 会引入新杂质, 且氨水易分解产生氨气, 造成污染, NaOH 成本较高, 综合考虑, 使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

根据 K_{sp} 可计算得各杂质离子恰好完全沉淀时的 $c(\text{OH}^-)$ 。

$$\text{Fe}^{3+}: c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{4.0 \times 10^{-38}}{1.0 \times 10^{-5}}} = \sqrt[3]{4.0 \times 10^{-11}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

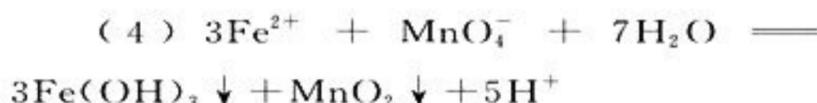
$$\text{Zn}^{2+}: c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{6.7 \times 10^{-17}}{1.0 \times 10^{-5}}} = \sqrt{6.7 \times 10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

$$\text{Cu}^{2+}: c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{2.2 \times 10^{-20}}{1.0 \times 10^{-5}}} = \sqrt{2.2 \times 10^{-7.5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

$$\text{Fe}^{2+}: c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{8.0 \times 10^{-16}}{1.0 \times 10^{-5}}} = \sqrt{8.0 \times 10^{-5.5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

$$\text{Mg}^{2+}: c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{1.0 \times 10^{-5}}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 $\text{pH}=5$, 即 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 只有 Fe^{3+} 完全沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而除去, 同时浸取后的溶液中含有大量的 H^+ 、 SO_4^{2-} , Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成微溶的 CaSO_4 , 浸取时不溶于硫酸的 SiO_2 在过滤时一并除去。



本问考查氧化还原反应的判断及方程式书写能力。

根据前述分析可知, Fe^{2+} 的去除方式为: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$, 因此 KMnO_4 溶液的作用是氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} , KMnO_4 被还原为 MnO_2 , 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 一并过滤除去。

(5) 将 Cu^{2+} 置换为 Cu

本问考查考生能否从整体角度理解复杂体系中物质转化过程。

根据前述分析可知, Cu^{2+} 无法通过生成氢氧化物的形式与 Zn^{2+} 有效分离, 因此使用锌粉将 Cu^{2+} 置换为 Cu , 过量的 Zn 粉和 Cu 一并过滤除去。



(6) CaSO_4 MgSO_4

本问考查考生流程图的阅读能力及氟化物的性质。

滤渣④为 CaF_2 、 MgF_2 ，二者分别与浓硫酸发生反应 $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\quad} \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}\uparrow$ ， $\text{MgF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\quad} \text{MgSO}_4 + 2\text{HF}\uparrow$ 。

27. 答案及解析：

本题以硫化钠粗品重结晶实验为情境素材，通过探究重结晶实验中可能出现的“异常”现象，基于现象优化并评价得出最优实验方案，考查考生的证据推理和实验探究能力。

(1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 4\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$

本问考查考生书写陌生化学反应方程式的能力。

根据题干信息可知，反应物为芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 和煤粉，生成物为硫化钠和 CO ，反应条件为高温，由得失电子守恒可配平该方程式。

(2) 煤灰及难溶的重金属硫化物等杂质可用作沸石 增大冷凝管的进水量，降低回流温度等

本问考查考生对题干有效信息的分析能力和对实验中的“异常”现象进行优化改进处理的能力。

根据题干信息，硫化钠粗品中常含有一定量的煤灰及重金属硫化物等杂质，这些杂质能起到防止暴沸的作用，因此回流前无须加入沸石。若烧瓶内气雾上升过高，可采取增大冷凝管的进水量，增强冷凝效果，或降低热源温度，减少乙醇的挥发。

(3) 长时间回流，硫化钠易被空气氧化

D

本问考查冷凝回流相关操作及注意事项，考查考生对实验过程中可能出现的“异常”现象进行预测假设，并通过优化实验操作解决问题的能力。

根据题干信息，硫化钠的还原性较强，长时间回流，容易被空气氧化。回流结束后，应先停止加热，再移去水浴，最后关闭冷凝水，若先关闭冷凝水，易造成烧瓶内气雾上升过

高，从冷凝管上端逸出，降低提纯效率。

(4) 减少硫化钠和空气接触，防止硫化钠被氧化，避免滤液快速冷却，减少硫化钠析出 重金属硫化物和煤灰 乙醇体积偏少，操作过慢使溶液温度恢复至室温等

本问考查热过滤的目的及注意事项，考查考生对实验装置优化改进和对“异常”现象进行反思并解释的能力。

锥形瓶口较小，热过滤操作时，能减小溶液与空气的热交换，可减少硫化钠被空气氧化同时也防止滤液快速冷却而导致 Na_2S 析出。根据题干信息，重金属硫化物和煤灰难溶于乙醇，因此过滤除去的杂质为重金属硫化物。若滤纸上析出大量晶体，可能的原因是溶液温度降低而导致的硫化钠溶解度下降。

(5) 冷的 95% 乙醇

本问考查晶体洗涤试剂的选择，考查考生基于物质的性质及实验目的，设计并评价得出最优实验方案的能力。

用少量乙醇洗涤，既可以洗去晶体表面残留的少量杂质，又可以降低 Na_2S 在乙醇中的溶解度，减少洗涤时的损失。

28. 答案及解析：

本题以金红石 (TiO_2) 转化为 TiCl_4 为情境，利用学术研究过程中真实的曲线，通过对盖斯定律、平衡常数、化学反应速率及平衡的影响因素、转化率计算等知识进行设问，考查考生综合运用化学原理解释问题、解决实际问题的能力，以及变化观念与平衡思想、科学探究与创新意识等核心素养的建立能力。

(1) ① -223 1.2×10^{14}

② 碳氯化反应是气体分子总数增加且放热的自发过程，直接氯化是体系气体分子总数不变、且吸热 $\Delta H > 0$ 的非自发过程，因此碳氯化反应趋势远大于直接氯化反应

③ 向左 变小

本问考查基于盖斯定律的反应热的计算及压强平衡常数的计算，同时考查反应趋势及化学平衡原理的应用。

① 目标反应 = 反应 ii - 反应 i，因此

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -223 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。K_p = \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{1.2 \times 10^{12}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.2 \times 10^{14}。$$

② ΔG 是自发反应的第一判据, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。碳氯化反应是气体分子总数增加、放热的过程, $\Delta G < 0$, 因此碳氯化反应是自发过程。直接氯化的体系气体分子总数不变, 且吸热, $\Delta G > 0$, 因此碳氯化反应趋势远大于直接氯化反应。

③碳氯化反应是气体分子总数增多的放热反应, 因此增大压强, 平衡向气体分子总数减少的方向移动, 升高温度, 平衡向左移动, 平衡转化率变小。

(2) ① 7.2×10^5

②选择更高温度为了加快反应速率, 单位时间内得到更多的 TiCl_4 产品

本问考查根据图像提取信息进行平衡常数计算, 以及根据实际生产需要选取反应条件。

①根据图像, 1400°C 时, $K_p = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$
 $= \frac{(0.6 p_{\text{总}})^2}{0.05 p_{\text{总}}} = \frac{(0.6 \times 1.0 \times 10^5)^2}{0.05 \times 1.0 \times 10^5} \text{ Pa} = 7.2 \times 10^5 \text{ Pa}$

②在实际工业生产中, 反应条件的选择要在反应速率和平衡转化率之间做综合考虑, 因此为了加快反应速率, 单位时间内得到更多的 TiCl_4 产品, 选择更高温度。

(3)将固体粉碎后混合, 同时鼓入 Cl_2 , 使固体粉末“沸腾”, 以增大固体的接触面积

本题考查增大固体间接触面积的操作方法。

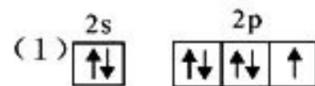
固体颗粒越小, 比表面积越大, 反应接触面积越大, 因此将两者粉碎后混合, 同时鼓入 Cl_2 , 使固体粉末“沸腾”, 可达到增大接触面积的目的。

(二) 选考题

35. 答案及解析:

本题以建造“冰立方”的材料为载体, 围绕 C、N、O、F 等元素从原子、分子、晶体等角度考查结构及其性质的相关问题, 考查考生

对物质结构及其性质的掌握和理解、信息获取与应用能力、证据推理与模型认知、立体几何思维。



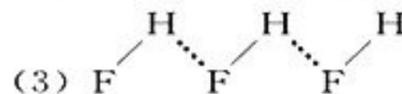
考查原子价电子排布图的书写。

F 原子位于第二周期第 VII A 族。

(2)图 a 同一周期第一电离能的总体趋势是依次升高的, 但由于 N 元素的 2p 能级为半充满状态, 因此 N 元素的第一电离能较 C、O 两种元素高 图 b

考查元素周期律中电离能的比较。

同一周期第一电离能的总体趋势是依次升高的, 但由于 N 元素的 2p 能级为半充满状态, 因此 N 元素的第一电离能较 C、O 两种元素高, 所以第一电离能为图 a, 4 个原子失去 2 个电子后的价电子排布式分别为 $2s^2$ 、 $2s^2 2p^1$ 、 $2s^2 2p^2$ 、 $2s^2 2p^3$, F 为半充满状态, 第三电离能高于 N 和 O, 符合图 b。



考查分子间作用力中的氢键作用。

HF 为分子晶体, 且分子间存在氢键作用, 从而可得 $(\text{HF})_3$ 通过氢键相连。

(4) sp^2 sp^3 C—F 键的键能大于聚乙烯中 C—H 键的键能, 键能越大, 化学性质越稳定

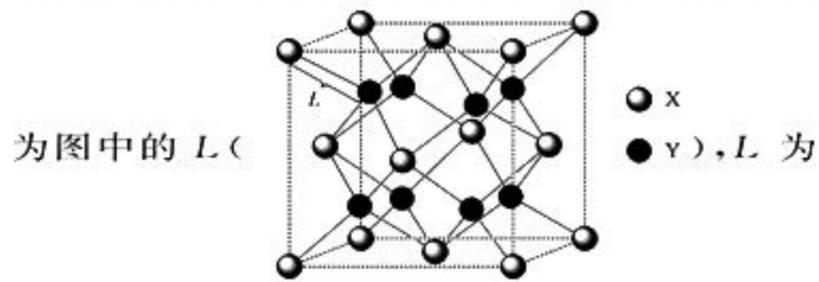
考查原子、分子的相关性质, 如中心原子杂化方式、化学性质与化学键等。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 中以碳碳双键相连, C 原子为 sp^2 杂化, ETFE 是乙烯和四氟乙烯的共聚物, 其结构简式为 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$, C 原子全部成 4 根单键, 为 sp^3 杂化。

(5) $\text{Ca}^{2+} \quad \frac{\sqrt{3}}{4} a \text{ pm}$

考查晶体结构的判断。

依据均摊法, 晶胞中 X 有 4 个, Y 有 8 个, 化学式为 XY_2 , 推出 X 代表的为 Ca^{2+} , 分析晶胞结构可知, 正负离子的核间距最小的



体对角线长的 $\frac{1}{4}$, 体对角线长为 $\sqrt{3}a$ pm, 从而可得间距为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm。

36. 答案及解析:

本题以多环化合物的合成为情境素材, 考查物质推断、反应类型、物质命名、反应机理、同分异构体、有机合成等, 考查考生对有机物性质及其转化的掌握和理解、信息获取能力、证据推理与模型认知能力、知识的迁移能力等。

(1) 苯甲醇

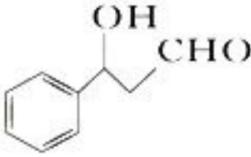
考查有机物的推断及命名。

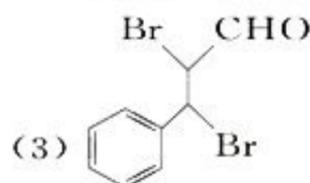
根据有机物 B 及反应①的条件, 可逆推得到 A 为苯甲醇。

(2) 消去反应

考查陌生有机反应的断键成键机理分析、反应类型的判断。

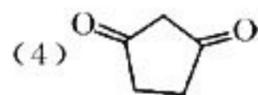
依据物质 C 的结构以及题干中给出了第一步反应为加成反应, 可判断反应位点是乙醛中的甲基与苯甲醛中的醛基进行加成, 得

到产物  , 对比物质 C 不难得出第二步为消去反应。



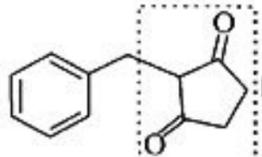
考查官能团的性质。

物质 C 与 Br_2/CCl_4 只有双键可发生加成反应。



考查物质的推导。

通过物质 E 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 可分析其具有 3 个不饱和度, 对比物质 F 和物质 B 的结构简式, 可以发现虚线框中

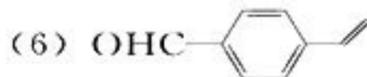
 的结构应属于 E 物质, 再结合

E 的分子式可得结构简式。

(5) 硝基、酯基、酮羰基

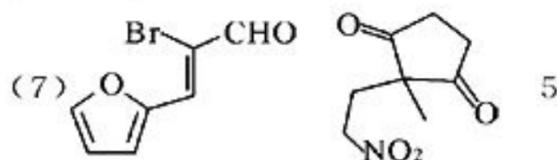
考查官能团的辨识与命名。

根据结构简式可得 H 中含有硝基、酯基、羰基。

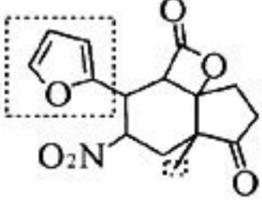


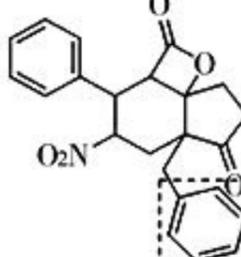
考查同分异构体的书写, 侧重考查信息获取能力与模型认知能力。

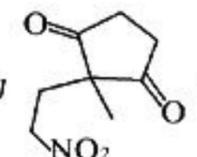
化合物 C, 具有 9 个 C, 1 个 O, 6 个不饱和度。根据题干信息, 化合物 X 应含有醛基和苯环, 则剩下 2 个 C 和 1 个不饱和度, 只能构建成乙烯基的形式, 再根据氧化后的产物是对位取代基, 可得到 X 的结构简式。

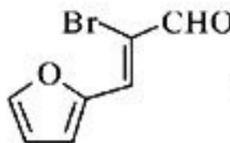


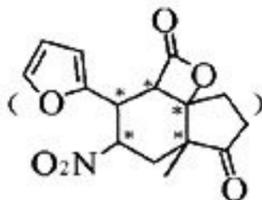
考查有机物的合成, 侧重考查逆合成分析法, 信息获取和迁移能力。

对比物质 H 和 H' () 发现虚线框中 2 个位点发生改变, 继续对比 G 和

H 发现, G 中的苯环存在于 H 

中的虚线框位点, 则原料为  和

 。根据信息分析 H' 的结构简

式, 可知有 5 个手性碳原子 ()。

(责任编辑 谢启刚)

2022年普通高等学校招生全国统一考试(乙卷) 理科综合化学试题及考查目标分析

■广东省佛山市南海区第一中学 谭德鸿
■广东省佛山市实验中学 关小华

■广东省佛山市顺德区华侨中学 郑 焱
■广东省佛山市第四中学 张景波

【试题部分】(以原试卷题号为序)

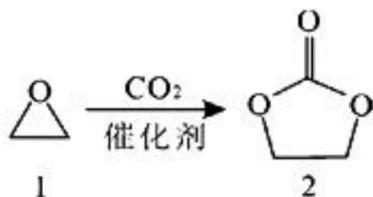
可能用到的相对原子质量: H 1 B 11
C 12 N 14 O 16 Na 23 S 32 Cl 35.5

一、选择题: 本题共 7 小题, 每小题 6 分, 共 42 分。在每小题给出的四个选项中, 只有一项是符合题目要求的。

7. 生活中处处有化学。下列叙述正确的是()。

- A. HB 铅笔芯的成分为二氧化铅
- B. 碳酸氢钠可用作食品膨松剂
- C. 青铜和黄铜是不同结构的单质铜
- D. 焰火中红色来源于钠盐灼烧

8. 一种实现二氧化碳固定及再利用的反应如下:



下列叙述正确的是()。

- A. 化合物 1 分子中所有原子共平面
- B. 化合物 1 与乙醇互为同系物
- C. 化合物 2 分子中含有羟基和酯基
- D. 化合物 2 可发生开环聚合反应

9. 某白色粉末样品, 可能含有 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2CO_3 。取少量样品进行如下实验:

- ① 溶于水, 得到无色透明溶液。
- ② 向①的溶液中滴加过量稀盐酸, 溶液变浑浊, 有刺激性气体逸出。离心分离。
- ③ 取②的上层清液, 向其中滴加 BaCl_2 溶液, 有沉淀产生。

该样品中确定存在的是()。

- A. Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- B. Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- C. Na_2SO_4 、 Na_2CO_3
- D. Na_2SO_3 、 Na_2CO_3

10. 由实验操作和现象, 可得出相应正确

结论的是()。

	实验操作	现象	结论
A	向 NaBr 溶液中滴加过量氯水, 再加入淀粉 KI 溶液	先变橙色, 后变蓝色	氧化性: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$
B	向蔗糖溶液中滴加稀硫酸, 水浴加热, 加入少量新制的氢氧化铜悬浊液	无砖红色沉淀	蔗糖未发生水解
C	石蜡油加强热, 将产生的气体通入 Br_2/CCl_4 溶液	溶液红棕色变无色	气体中含有不饱和烃
D	加热试管中的聚氯乙烯薄膜碎片	试管口润湿的蓝色石蕊试纸变红	氯乙烯加聚是可逆反应

11. 化合物($\text{YW}_4\text{X}_5\text{Z}_8 \cdot 4\text{W}_2\text{Z}$)可用于电讯器材、高级玻璃的制造。W、X、Y、Z 为短周期元素, 原子序数依次增加, 且加和为 21。 YZ_2 分子的总电子数为奇数, 常温下为气体。该化合物的热重曲线如图 1 所示, 在 200°C 以下热分解时无刺激性气体逸出。下列叙述正确的是()。

- A. W、X、Y、Z 的单质常温下均为气体
- B. 最高价氧化物的水化物的酸性: $\text{Y} < \text{X}$
- C. $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 阶段热分解失去 4 个 W_2Z
- D. 500°C 热分解后生成固体化合物 X_2Z_3

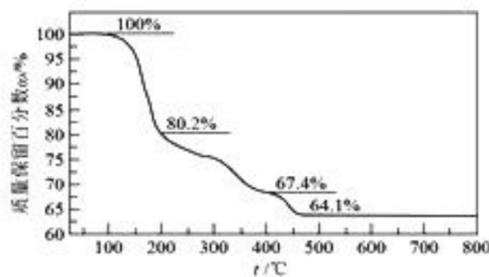


图 1

12. Li-O_2 电池比能量高, 在汽车、航天等领域具有良好应用前景。近年来, 科学家研

究了一种光照充电 Li-O₂ 电池(如图 2 所示)。光照时,光催化电极产生电子(e⁻)和空穴(h⁺),驱动阴极反应(Li⁺ + e⁻ = Li)和阳极反应(Li₂O₂ + 2h⁺ = 2Li⁺ + O₂)对电池进行充电。下列叙述错误的是()。

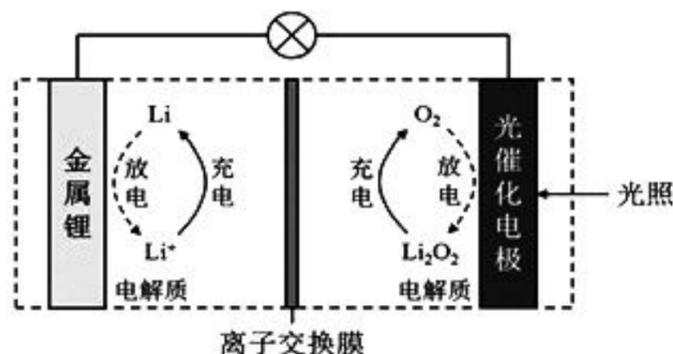


图 2

- A. 充电时,电池的总反应为 $\text{Li}_2\text{O}_2 = 2\text{Li} + \text{O}_2$
- B. 充电效率与光照产生的电子和空穴量有关
- C. 放电时, Li⁺ 从正极穿过离子交换膜向负极迁移
- D. 放电时, 正极发生反应 $\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- = \text{Li}_2\text{O}_2$

13. 常温下,一元酸 HA 的 $K_a(\text{HA}) = 1.0 \times 10^{-3}$ 。在某体系中, H⁺ 与 A⁻ 离子不能穿过隔膜, 未电离的 HA 可自由穿过该膜(如图 3 所示)。设溶液中 $c_{\text{总}}(\text{HA}) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$, 当达到平衡时, 下列叙述正确的是()。

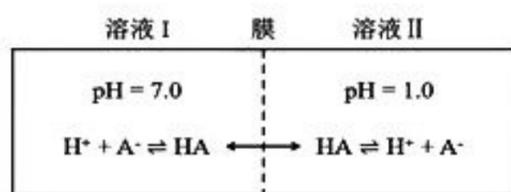


图 3

- A. 溶液 I 中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$
- B. 溶液 II 中 HA 的电离度 $(\frac{c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA})})$ 为 $\frac{1}{101}$
- C. 溶液 I 和 II 中的 $c(\text{HA})$ 不相等
- D. 溶液 I 和 II 中的 $c_{\text{总}}(\text{HA})$ 之比为 10^{-4}

二、非选择题: 共 58 分。第 26~28 题为必考题, 每个试题考生都必须作答。第 35~36 为选考题, 考生根据要求作答。

(一) 必考题: 共 43 分

26. (14 分) 废旧铅蓄电池的铅膏中主要含有 PbSO₄、PbO₂、PbO 和 Pb, 还有少量 Ba、Fe、Al 的盐或氧化物等。为了保护环境, 充分利用铅资源, 通过如下流程实现铅的回收。



一些难溶电解质的溶度积常数如表 1 所示。

表 1

难溶电解质	PbSO ₄	PbCO ₃	BaSO ₄	BaCO ₃
K_{sp}	2.5×10^{-8}	7.4×10^{-14}	1.1×10^{-10}	2.6×10^{-9}

一定条件下, 一些金属氢氧化物沉淀时的 pH 如表 2 所示。

表 2

金属氢氧化物	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₂	Al(OH) ₃	Pb(OH) ₂
开始沉淀的 pH	2.3	6.8	3.5	7.2
完全沉淀的 pH	3.2	8.3	4.6	9.1

回答下列问题:

(1) 在“脱硫”中 PbSO₄ 转化反应的离子方程式为____, 用沉淀溶解平衡原理解释选择 Na₂CO₃ 的原因:____。

(2) 在“脱硫”中, 加入 Na₂CO₃ 不能使铅膏中 BaSO₄ 完全转化, 原因是____。

(3) 在“酸浸”中, 除加入醋酸(HAc), 还要加入 H₂O₂。

(i) 能被 H₂O₂ 氧化的离子是____;

(ii) H₂O₂ 促进了金属 Pb 在醋酸中转化为 Pb(Ac)₂, 其化学方程式为____;

(iii) H₂O₂ 也能使 PbO₂ 转化为 Pb(Ac)₂, H₂O₂ 的作用是____。

(4) “酸浸”后溶液的 pH 约为 4.9, 滤渣的主要成分是____。

(5) “沉铅”的滤液中, 金属离子有____。

27. (14 分) 二草酸合铜(II)酸钾(K₂[Cu(C₂O₄)₂])可用于无机合成、功能材料制备。实验室制备二草酸合铜(II)酸钾可采用如下步骤:

I. 取已知浓度的 CuSO_4 溶液, 搅拌下滴加足量 NaOH 溶液, 产生浅蓝色沉淀。加热, 沉淀转变成黑色, 过滤。

II. 向草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶液中加入适量 K_2CO_3 固体, 制得 KHC_2O_4 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合溶液。

III. 将 II 的混合溶液加热至 $80\sim 85\text{ }^\circ\text{C}$, 加入 I 中的黑色沉淀, 全部溶解后, 趁热过滤。

IV. 将 III 的滤液用蒸汽浴加热浓缩, 经一系列操作后, 干燥, 得到二草酸合铜(II)酸钾晶体, 进行表征和分析。

回答下列问题:

(1) 由 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制 I 中的 CuSO_4 溶液, 下列仪器(如图 4 所示)中不需要的是____(填仪器名称)。

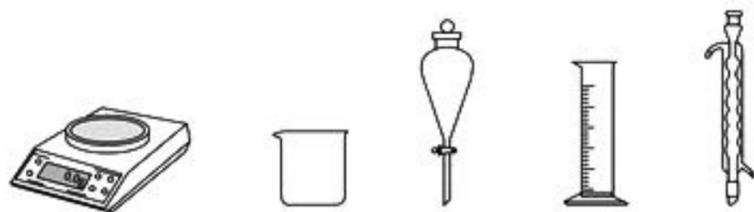


图 4

(2) 长期存放的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中, 会出现少量白色固体, 原因是____。

(3) I 中的黑色沉淀是____(写化学式)。

(4) II 中原料配比为 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) : n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1.5 : 1$, 写出反应的化学方程式:____。

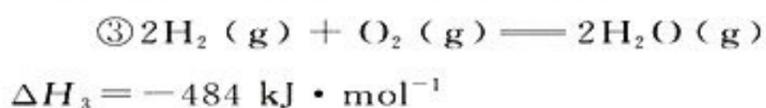
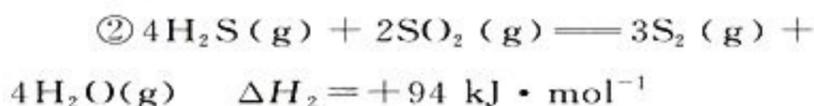
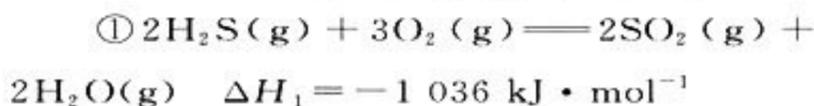
(5) II 中, 为防止反应过于剧烈而引起喷溅, 加入 K_2CO_3 应采取____的方法。

(6) III 中应采用____进行加热。

(7) IV 中“一系列操作”包括____。

28. (15分) 油气开采、石油化工、煤化工等行业废气普遍含有的硫化氢需要回收处理并加以利用。回答下列问题:

(1) 已知下列反应的热化学方程式:



计算 H_2S 热分解反应 $\textcircled{4} 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H_4 = \text{ } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 较普遍采用的 H_2S 处理方法是克劳斯工艺, 即利用反应 $\textcircled{1}$ 和 $\textcircled{2}$ 生成单质硫。另一种方法是利用反应 $\textcircled{4}$ 高温热分解 H_2S 。相比克劳斯工艺, 高温热分解方法的优点是____, 缺点是____。

(3) 在 $1\,470\text{ K}$ 、 100 kPa 反应条件下, 将 $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar}) = 1 : 4$ 的混合气进行 H_2S 热分解反应。平衡时混合气中 H_2S 与 H_2 的分压相等, H_2S 平衡转化率为____, 平衡常数 $K_p = \text{ } \text{kPa}$ 。

(4) 在 $1\,373\text{ K}$ 、 100 kPa 反应条件下, 对于 $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar})$ 分别为 $4 : 1$ 、 $1 : 1$ 、 $1 : 4$ 、 $1 : 9$ 、 $1 : 19$ 的 H_2S -Ar 混合气, 热分解反应过程中 H_2S 转化率随时间的变化如图 5 所示。

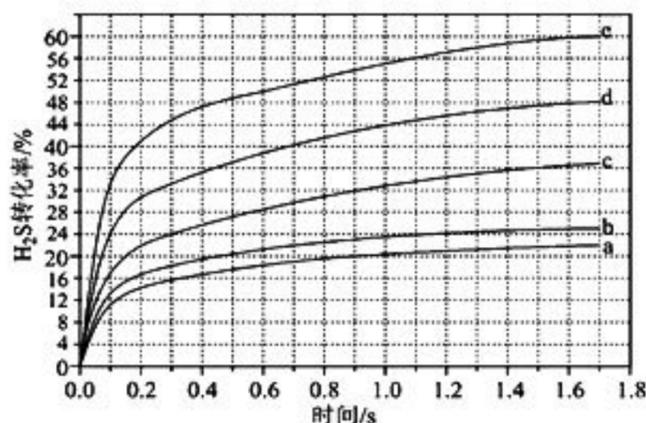


图 5

$\textcircled{1} n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar})$ 越小, H_2S 平衡转化率____, 理由是____。

$\textcircled{2} n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar}) = 1 : 9$ 对应图中曲线____, 计算其在 $0\sim 0.1\text{ s}$, H_2S 分压的平均变化率为____ $\text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(二) 选考题: 共 15 分。请考生从给出的 2 道化学题中任选一题作答, 并用 2B 铅笔在答题卡上把所选题目题号后的方框涂黑。注意所做题目的题号必须与所涂题目的题号一致, 并且在解答过程中写清每问的小题号, 在答题卡指定位置答题。如果多做则按所做的第一题计分。

35. (15分) [选修 3: 物质结构与性质]

卤素单质及其化合物在科研和工农业生产中有着广泛的应用。回答下列问题:

(1) 氟原子激发态的电子排布式有____, 其中能量较高的是____。(填标号)

- a. $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$ b. $1s^2 2s^2 2p^4 3d^2$
c. $1s^2 2s^1 2p^5$ d. $1s^2 2s^2 2p^3 3p^2$

(2) ①一氯乙烯(C_2H_3Cl)分子中, C的一个____杂化轨道与Cl的 $3p_x$ 轨道形成C—Cl____键, 并且Cl的 $3p_x$ 轨道与C的 $2p_x$ 轨道形成3中心4电子的大 π 键(Π_3^4)。

②一氯乙烷(C_2H_5Cl)、一氯乙烯(C_2H_3Cl)、一氯乙炔(C_2HCl)分子中, C—Cl键长的顺序是____, 理由:(i)C的杂化轨道中s成分越多, 形成的C—Cl键越强;(ii)____。

(3) 卤化物 $CsICl_2$ 受热发生非氧化还原反应, 生成无色晶体X和红棕色液体Y。X为____。解释X的熔点比Y高的原因:____。

(4) α -AgI晶体中 I^- 作体心立方堆积(如图6所示), Ag^+ 主要分布在由 I^- 构成的四面体、八面体等空隙中。在电场作用下, Ag^+ 不需要克服太大的阻力即可发生迁移。因此, α -AgI晶体在电池中可作为____。

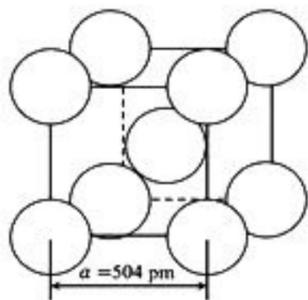
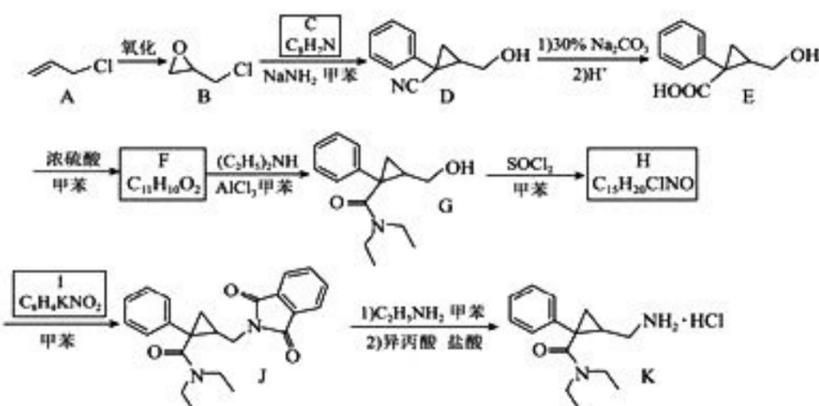


图6

已知阿伏加德罗常数为 N_A , 则 α -AgI晶体的摩尔体积 $V_m =$ ____ $m^3 \cdot mol^{-1}$ (列出算式)。

36. (15分)[选修5:有机化学基础]

左旋米那普伦是治疗成人重度抑郁症的药物之一, 以下是其盐酸盐(化合物K)的一种合成路线(部分反应条件已简化, 忽略立体化学):



已知: 化合物F不能与饱和碳酸氢钠溶

液反应产生二氧化碳。

回答下列问题:

(1) A的化学名称是____。

(2) C的结构简式为____。

(3) 写出由E生成F反应的化学方程式:____。

(4) E中含氧官能团的名称为____。

(5) 由G生成H的反应类型为____。

(6) I是一种有机物形成的盐, 结构简式为____。

(7) 在E的同分异构体中, 同时满足下列条件的总数为____种。

a. 含有一个苯环和三个甲基;

b. 与饱和碳酸氢钠溶液反应产生二氧化碳;

c. 能发生银镜反应, 不能发生水解反应。

上述同分异构体经银镜反应后酸化, 所得产物中, 核磁共振氢谱显示有四组氢(氢原子数量比为6:3:2:1)的结构简式为____。

【参考答案与解析部分】

一、选择题

7. B

考查目标及解析:

本题以化学与生活为主题, 考查物质的组成、性质及用途等知识。

选项A错误, 铅笔芯的主要成分为石墨。

选项B正确, $NaHCO_3$ 不稳定, 受热易分解产生 CO_2 , 能使面团松软, 可用作食品膨松剂。

选项C错误, 青铜是在纯铜(紫铜)中加入锡或铅的合金, 黄铜是由铜和锌所组成的合金, 两者均为混合物。

选项D错误, 钠元素燃烧呈黄色。

8. D

考查目标及解析:

本题以二氧化碳固定及再利用为情境素材, 考查有机物共线共面问题、官能团类型及其可能发生反应判定等知识。

选项A错误, 化合物1分子中含有饱和碳原子, 采取 sp^3 杂化, 因此所有原子不可能

共平面。

选项 B 错误,结构相似,分子组成上相差 n 个 CH_2 的有机物互称为同系物,化合物 1 为环氧乙烷,属于醚类,分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$,乙醇属于醇类,分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,因此两者不是同系物。

选项 C 错误,化合物 2 分子中含有酯基,不含羟基。

选项 D 正确,化合物 2 中含有酯基,可发生开环聚合反应形成高分子化合物



9. A

考查目标及解析:

本题以离子检验为主题,考查常见离子反应及其现象等知识。

选项 A 正确,由题意可知,向①的溶液中滴加过量稀盐酸,溶液变浑浊,有刺激性气体逸出,发生反应 $2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$,因此样品中一定存在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,取②的上层清液,向其中滴加 BaCl_2 溶液有沉淀产生,则沉淀为 BaSO_4 ,因此样品中一定存在 Na_2SO_4 ; Na_2SO_3 与稀盐酸反应产生 SO_2 , Na_2CO_3 与稀盐酸反应产生 CO_2 ,两者的反应现象均有可能被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与稀盐酸的反应现象掩盖掉,因此不能确定样品中是否存在 Na_2SO_3 和 Na_2CO_3 。

10. C

考查目标及解析:

本题以教材实验为情境素材,以实验操作、现象与结论为主题,考查运用化学知识解决问题的能力,考查科学探究学科素养。

选项 A 错误,向 NaBr 溶液中滴加过量氯水,溶液变橙色,即 Br^- 被氧化为 Br_2 ,可证明氧化性: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$,但由于氯水过量,加入淀粉 KI 溶液,过量氯水可将 I^- 氧化为 I_2 ,虽然溶液变蓝色,但无法证明氧化性: $\text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。

选项 B 错误,向蔗糖溶液中滴加稀硫酸,水浴加热后,应先加入 NaOH 溶液调节溶液呈碱性,否则过量稀硫酸与新制的氢氧化铜悬浊液发生中和反应,则不会产生砖红色沉淀,无法证明蔗糖未发生水解。

选项 C 正确,石蜡油加强热,将产生的气体通入 Br_2/CCl_4 溶液,溶液红棕色变无色,则气体中含有不饱和烃,不饱和烃与 Br_2 发生加成反应,使 Br_2/CCl_4 溶液褪色。

选项 D 错误,加热试管中的聚氯乙烯薄膜碎片,试管口润湿的蓝色石蕊试纸变红,则产生了 HCl 气体,可逆反应是指在同一反应条件下,既能向正反应方向进行,同时又能向逆反应方向进行的反应,而氯乙烯加聚和聚氯乙烯加热分解的反应条件不同,因此无法证明氯乙烯加聚是可逆反应。

11. D

考查目标及解析:

本题以元素周期律、热重曲线分析为主题,考查短周期元素推断、元素周期律的应用、热重曲线的相关计算等知识,考查考生的证据推理能力。

化合物 $(\text{YW}_4\text{X}_5\text{Z}_8 \cdot 4\text{W}_2\text{Z})$ 在 200°C 以下热分解时无刺激性气体逸出,则失去的是水,即 W 为 H 元素, Z 为 O 元素。 YZ_2 分子的总电子数为奇数,常温下为气体,且 Y 的原子序数小于 Z ,则 Y 为 N 元素。 W 、 X 、 Y 、 Z 为短周期元素,原子序数依次增加,且加和为 21,则 X 为 B 元素。

选项 A 错误,单质硼常温下为固体。

选项 B 错误,元素非金属性越强,其最高价氧化物的水化物酸性越强,非金属性: $\text{N} > \text{B}$,则最高价氧化物的水化物酸性: $\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{BO}_3$ 。

选项 C 错误,化合物 $(\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 在 200°C 以下热分解时失去的是水,由热重曲线可知,失去的结晶水个数为 $\frac{(100\% - 80.2\%) \times (14 \times 1 + 1 \times 12 + 11 \times 5 + 16 \times 12)}{18} \approx 3$ 。

选项 D 正确,若化合物 $(\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 在 500°C 热分解后生成固体化合物 B_2O_3 ,根据 B 元素守恒,得到关系式 $2\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \sim 5\text{B}_2\text{O}_3$,则 B_2O_3 的质量分数为 $\frac{5 \times (11 \times 2 + 16 \times 3)}{2 \times (14 \times 1 + 1 \times 12 + 11 \times 5 + 16 \times 12)} \times 100\% \approx 64.1\%$,由热重曲线可知,该假设正确。

12. C

考查目标及解析:

本题以光照充电 Li-O₂ 电池为情境素材,以电化学应用为主题,考查电极判断、电极方程式书写、离子迁移方向等知识,考查考生对题干图示中有效信息的提取及分析能力。

光照时,光催化电极产生电子(e⁻)和空穴(h⁺),驱动阴极反应(Li⁺+e⁻—Li)和阳极反应(Li₂O₂+2h⁺—2Li⁺+O₂)对电池进行充电,结合 Li-O₂ 电池图示,充电时金属锂为阴极,光催化电极为阳极,则放电时金属锂为负极,光催化电极为正极。

选项 A 正确,由充电时阴极反应(Li⁺+e⁻—Li)和阳极反应(Li₂O₂+2h⁺—2Li⁺+O₂)可知,充电时电池的总反应为 Li₂O₂—2Li+O₂。

选项 B 正确,光照时,光催化电极产生电子(e⁻)和空穴(h⁺),驱动阴极反应和阳极反应对电池进行充电,阴极反应与电子有关,阳极反应与空穴量有关,因此充电效率与光照产生的电子和空穴量有关。

选项 C 错误,放电时金属锂为负极,光催化电极为正极, Li⁺ 从负极穿过离子交换膜向正极迁移。

选项 D 正确,放电时电池的总反应为 2Li+O₂—Li₂O₂, 负极反应为 Li-e⁻—Li⁺, 则正极反应为 O₂+2Li⁺+2e⁻—Li₂O₂。

13. B

考查目标及解析:

本题以水溶液中的离子平衡为主题,考查离子浓度大小比较、电离平衡常数及电离度相关计算等知识。

选项 A 错误,常温下溶液 I 的 pH=7.0, 即 c(H⁺)=c(OH⁻)=1×10⁻⁷ mol·L⁻¹, 因此 c(H⁺)<c(OH⁻)+c(A⁻)。

选项 B 正确,常温下溶液 II 的 pH=1.0, 即 c(H⁺)=0.1 mol·L⁻¹, 由于①K_a(HA)

$$= \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{0.1 \times c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times$$

10⁻³, 即 c(A⁻)=0.01c(HA), ②c_总(HA)=c(HA)+c(A⁻), 结合①②可得 HA 的电离度为

$$\frac{c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA})} = \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})+c(\text{A}^-)} = \frac{0.01c(\text{HA})}{c(\text{HA})+0.01c(\text{HA})} = \frac{1}{101}。$$

选项 C 错误,未电离的 HA 可自由穿过该膜,因此溶液 I 和 II 中的 c(HA)相等。

选项 D 错误,常温下溶液 I 的 pH=7.0, 即 c(H⁺)=1×10⁻⁷ mol·L⁻¹, K_a(HA)

$$= \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{10^{-7} \times c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3},$$
 即 c(A⁻)=1×10⁴c(HA); 常温下溶液 II 的 pH=1.0, 即 c(H⁺)=0.1 mol·L⁻¹, K_a(HA)

$$= \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{0.1 \times c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3},$$
 即 c(A⁻)=0.01c(HA); 由 c_总(HA)=c(HA)+c(A⁻), 且溶液 I 和 II 中的 c(HA)相等可知,溶液 I 和 II 中的 c_总(HA) 之比为

$$\frac{c_{\text{I总}}(\text{HA})}{c_{\text{II总}}(\text{HA})} = \frac{c_{\text{I}}(\text{HA})+c_{\text{I}}(\text{A}^-)}{c_{\text{II}}(\text{HA})+c_{\text{II}}(\text{A}^-)} = \frac{c_{\text{I}}(\text{HA})+10^4c_{\text{I}}(\text{HA})}{c_{\text{II}}(\text{HA})+0.01c_{\text{II}}(\text{HA})} \approx 10^4。$$

二、非选择题

(一)必考题

26. 答案及解析:

本题以铅蓄电池铅膏回收铅的工艺流程为情境素材,以流程简图、表格数据结合题干文字提供解题必要信息,聚焦各类物质的转化行为,辨识应用元素化合物的性质及其差异性,突显物质的分离与提纯,考查考生综合运用化学知识解决实际问题的能力,促进考生知识与技能提升的同时,体现绿色化学和环境保护的核心理念。

结合流程简图、表格 K_{sp} 数据和第(1)(2)问题干可知,“脱硫”时加入 Na₂CO₃, 可使 PbSO₄ 完全转化为 PbCO₃, 此外有部分的 BaSO₄ 也转化为 BaCO₃。“酸浸”时可使 PbCO₃、PbO₂、PbO、Pb 都转化为 Pb(Ac)₂, 此外 Ba、Fe、Al 元素在“酸浸”溶液中的存在形式为 Ba²⁺、Fe³⁺、Al³⁺。当“酸浸”后溶液 pH 约为 4.9 时,结合表格 pH 数据可知,

Fe^{3+} 和 Al^{3+} 可完全转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,即“酸浸”后滤渣的主要成分。“沉铅”时加入了 NaOH 可使 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 转化为 $\text{Pb}(\text{OH})_2$,故“沉铅”后滤液的金属离子主要有 Na^+ 和 Ba^{2+} 。

(1) $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 反应 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 3.4 \times 10^5 > 10^5$,说明 Na_2CO_3 能使 PbSO_4 完全转化为 PbCO_3 。

本问考查沉淀转化的离子方程式书写、化学平衡常数 K 的计算和反应程度分析。根据表格 K_{sp} 数据可知, $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) > K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)$,所以加入 Na_2CO_3 可以使 PbSO_4 沉淀转化为溶解度更小的 PbCO_3 沉淀,故离子方程式为 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 。该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) \times c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)} = \frac{2.5 \times 10^{-8}}{7.4 \times 10^{-14}} \approx 3.4 \times 10^5 > 10^5$,说明 Na_2CO_3 能使 PbSO_4 完全转化为 PbCO_3 。

(2) 反应 $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} \approx 0.042 < 10^5$,说明 Na_2CO_3 不能使 BaSO_4 完全转化为 BaCO_3 。

本问考查沉淀转化、化学平衡常数 K 的计算和反应程度分析。 BaSO_4 沉淀与 Na_2CO_3 反应的离子方程式为 $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$,结合表格 K_{sp} 数据,该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times c(\text{Ba}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) \times c(\text{Ba}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{2.6 \times 10^{-9}} \approx 0.042 < 10^5$,说明 Na_2CO_3 不能使 BaSO_4 完全转化为 BaCO_3 。

(3)(i) Fe^{2+}

本问考查氧化还原反应的分析。“酸浸”

时溶液中的 Fe^{2+} 具有还原性,可被 H_2O_2 氧化。

(ii) $\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HAc} \longrightarrow \text{Pb}(\text{Ac})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

本问考查氧化还原反应的分析及化学方程式的书写。 Pb 转化为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, Pb 元素化合价升高,体现还原性,则 H_2O_2 应转化为 H_2O , O 元素化合价降低,体现氧化性。根据化合价升降守恒与原子守恒,可写出该化学方程式。

(iii) 作为还原剂

本问考查氧化还原反应的分析。 PbO_2 转化为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, Pb 元素化合价降低,体现氧化性,则 H_2O_2 应转化为 O_2 , O 元素化合价升高,体现还原性。

(4) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$

本问考查金属氢氧化物的沉淀 pH 控制分析。根据表格 pH 数据可知,当溶液的 pH 约为 4.9 时,已大于 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的完全沉淀 pH,因此 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 可完全转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,即“酸浸”后滤渣的主要成分。

(5) Na^+ 、 Ba^{2+}

本问考查化工流程图中的物质成分去向分析。“酸浸”时有 BaCO_3 溶于 HAc 转化为 Ba^{2+} ,而“沉铅”时加入了 NaOH 使 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 转化为 $\text{Pb}(\text{OH})_2$,故“沉铅”后滤液的金属离子主要有 Na^+ 和 Ba^{2+} 。

27. 答案及解析:

本题以实验室制备二草酸合铜(II)酸钾为载体,考查配制溶液、加热、结晶法等基本实验操作,综合考查考生获取关键信息,分析问题和运用所学物质性质与转化、基本实验等相关知识解决问题的能力,从定性判断到定量表征的科学思维水平。

(1) 分液漏斗和球形冷凝管

本问考查配制一定浓度的溶液所需的实验仪器以及基本实验仪器的识别。配制一定浓度的 CuSO_4 溶液需要的仪器包括天平、烧杯、量筒和玻璃棒,因此不需用到的是分液漏斗和球形冷凝管。

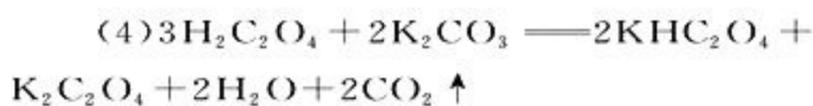
(2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 风化失去结晶水生成

无水硫酸铜

本问考查物质的性质与转化。在教材中介绍了“碳酸钠晶体在干燥空气里逐渐失去结晶水变成碳酸钠粉末”，结合无水硫酸铜为白色，推断颜色变化的原因是 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 风化失去结晶水生成无水硫酸铜。

(3) CuO

本问考查考生获取关键信息、分析问题的能力。由题中 CuSO_4 与 NaOH 混合生成蓝色沉淀，推断该蓝色沉淀为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。“加热，沉淀转变成黑色”，结合元素守恒和沉淀颜色的变化，可推断该黑色沉淀为 CuO 。



本问考查考生获取关键信息“原料配比为 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) : n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1.5 : 1$ ”“制得 KHC_2O_4 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合溶液”，结合复分解反应知识，用化学方程式表征反应的能力。由题目信息可确定反应物为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 K_2CO_3 ，生成物有 KHC_2O_4 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 及其酸根中 C 元素均为 +3 价， K_2CO_3 中 C 元素为 +4 价，该反应为复分解反应，说明生成物中必有 H_2O 和 CO_2 ，结合 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) : n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1.5 : 1$ 即可将方程式配平。

(5) 分批加入并搅拌

本问考查考生结合(4)中反应方程式以及题目信息“防止反应过于剧烈而引起喷溅”，需减慢反应速率，因此可分批加入并搅拌。

(6) 热水浴

本问考查考生获取关键信息“混合溶液加热至 $80 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ ”，选择合适的加热方式。由加热温度为 $80 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ ，可知应选热水浴。

(7) 冷却结晶、过滤、洗涤

本问考查从溶液中获取晶体的方法，结合所学知识知应为蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥得到二草酸合铜(II)酸钾晶体。

28. 答案及解析：

本题以废气硫化氢的回收处理并加以利用为载体，综合考查盖斯定律、化学平衡移动

及其影响因素、平衡的定量表征以及化学反应速率等核心知识，进行简单数学运算、阅读图像获取信息、分析和推断等能力，在评价工艺的过程中，发展科学态度与责任感。

(1) +170

本问考查考生从能量角度认识反应，根据盖斯定律进行计算。根据题目所给方程式可知 $\Delta H_4 = \frac{1}{3} \times (\Delta H_1 + \Delta H_2) - \Delta H_3$ ，代入数据得 $\Delta H_4 = +170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 步骤简单；副产物氢气可作燃料，产物易分离 能耗高

本问考查考生获取信息、对比分析的能力。根据题目可知克劳斯法步骤多，需控制氧气和硫化氢的比例，从热效应角度来看是放热反应；热分解法步骤简单，生成的产物为氢气和硫蒸气，冷凝后易分离出硫单质，从热效应角度来看是吸热反应。

(3) 50% $\frac{100}{21}$

本问考查化学平衡转化率和平衡常数 K_p 相关计算。

设初始时加入 $2a \text{ mol H}_2\text{S}$ ， $8a \text{ mol Ar}$ ，转化 $2x \text{ mol H}_2\text{S}$ ，根据题意有

	$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$		
起始量/mol	$2a$	0	0
转化量/mol	$2x$	$2x$	x
剩余量/mol	$2a - 2x$	$2x$	x

根据平衡时 H_2S 与 H_2 的分压相等，可知 $n(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2)$ ，即 $2a - 2x = 2x$ ，得 $x = 0.5a$ ，因此， H_2S 平衡转化率 $\alpha(\text{H}_2\text{S}) = \frac{a}{2a} \times 100\% = 50\%$ 。

平衡时，由以上分析知 $n(\text{H}_2\text{S}) = a \text{ mol}$ ， $n(\text{H}_2) = a \text{ mol}$ ， $n(\text{S}_2) = 0.5a \text{ mol}$ ， $n(\text{Ar}) = 8a \text{ mol}$ 。总气体物质的量 $n_{\text{总}} = 10.5a \text{ mol}$ 。

由分压公式知， $p(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n_{\text{总}}} \times p_{\text{总}}$ ，因此代入

知 $K_p = \frac{p(\text{S}_2) \cdot p^2(\text{H}_2)}{p^2(\text{H}_2\text{S})}$ ，由 $n(\text{H}_2\text{S}) =$

$n(\text{H}_2) = a \text{ mol}$ 可知， $K_p = p(\text{S}_2) = \frac{n(\text{S}_2)}{n_{\text{总}}} \times$

$$p_{\text{总}} = \frac{0.5a}{10.5a} \times 100 \text{ kPa} = \frac{100}{21} \text{ kPa}。$$

(4)①越大 恒温恒容条件下,充惰性气体会造成分压减小,促使平衡 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$ 正向移动。 $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar})$ 越小,即 H_2S 的分压越小,平衡正向移动程度越大, H_2S 平衡转化率越大

本问考查影响化学平衡移动的因素及原理分析。结合勒夏特列原理,压强减小,平衡将向气体分子系数之和增大的方向移动,因此,恒温恒容条件下充惰性气体会造成分压减小,促使平衡 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$ 正向移动。 $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar})$ 越小,即 H_2S 的分压越小,平衡正向移动程度越大, H_2S 平衡转化率越大。

②d 24.9

本问考查通过阅读图像获取信息,分析和解决问题的能力,以及结合化学反应速率进行简单计算的能力。结合①中结论可知,恒温恒容条件下, $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar})$ 越小, H_2S 平衡转化率越大。因此 a、b、c、d、e 依次对应 $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar})$ 为 4 : 1、1 : 1、1 : 4、1 : 9、1 : 19 的 $\text{H}_2\text{S}-\text{Ar}$ 混合气。

0~0.1s, $\alpha(\text{H}_2\text{S}) = 24\%$, 设初始投入 a mol H_2S 和 9a mol Ar, 根据题意有:

	$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$		
起始量/mol	a	0	0
转化量/mol	0.24a	0.24a	0.12a
剩余量/mol	0.76a	0.24a	0.12a

0.1 s 时气体的总物质的量 $n_{\text{总}} = (0.76a + 0.24a + 0.12a + 9a) \text{ mol} = 10.12a \text{ mol}$ 。

0 s 时, $p(\text{H}_2\text{S}) = \frac{a}{10a} \times 100 \text{ kPa} = 10 \text{ kPa}$; 0.1 s 时, $p(\text{H}_2\text{S}) = \frac{0.76a}{10.12a} \times 100 \text{ kPa} = 7.51 \text{ kPa}$ 。因此 0~0.1 s, H_2S 分压的平均变化率为 $\frac{10 - 7.51 \text{ kPa}}{0.1 \text{ s}} = 24.9 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(二)选考题:

35. 答案及解析:

本题以卤素单质及其化合物为载体,考查考生对原子、分子、晶体的结构及其性质等必备知识的掌握情况,其中应用性的考查占多数,侧重考查考生信息获取与应用、证据推

理与模型认知以及空间计算思维的能力水平。

(1)a、d d

本小题考查 F 原子的核外电子排布式、激发态排布式以及不同能级能量高低的比较。F 原子核外电子数为 9, 故其核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^5$ 。选项 a、d 所代表的原子核外电子数为 9, 且 2p 轨道上的电子皆跃迁至第三能层, 即 F 原子的激发态; 而选项 b、c 对应的原子核外电子数分别为 11 和 8, 不是 F 原子。故 F 原子激发态的电子排布式应选 a、d。由于同一原子 3p 能级的能量高于 3s 能级, 故电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3 3p^2$ 的激发态原子能量较高, 应选 d。

(2)① $sp^2 \sigma$

本小题以较为新颖的形式呈现问题, 考查考生对分子杂化轨道理论的理解与辨析能力。

一氯乙烯的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, 其中碳碳双键为平面结构, 因此中心 C 原子采用 sp^2 杂化。由分子结构中 C—Cl 单键可知 C 原子中一条 sp^2 杂化轨道与 Cl 的 $3p_x$ 轨道“头碰头”形成了 C—Cl σ 键。

② $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} > \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} > \text{C}_2\text{HCl}$ (一氯乙烷 > 一氯乙烯 > 一氯乙炔) Cl 参与形成的大 π 键越多, 形成的 C—Cl 键的键长越短

本小题通过键参数的比较与原因阐释设问, 着重考查考生信息获取与应用、证据推理与模型认知的能力。

由题干理由第 i 点得知“C 的杂化轨道中 s 成分越多, 形成的 C—Cl 键越强”, 一氯乙炔 ($\text{CH}\equiv\text{CCl}$) 中 C 原子为 sp 杂化, 一氯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) 中 C 原子为 sp^2 杂化, 一氯乙烷 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) 中 C 原子为 sp^3 杂化, 杂化轨道中 s 成分由多到少的分子顺序为一氯乙炔 > 一氯乙烯 > 一氯乙烷, 形成的 C—Cl 键越来越弱, 键长越来越长, 因此 C—Cl 键键长顺序为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} > \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} > \text{C}_2\text{HCl}$ 。由第①小题题干中关于“大 π 键”的描述可猜测键长顺序排列原因与离域大 π 键有关。由于一氯乙炔 ($\text{CH}\equiv\text{CCl}$) 中 Cl 的 2 个 $3p$ 轨道与 C 的 2 个 $2p$ 轨道形成 2 个 3 中心 4 电

子的大 π 键 (Π_3^4), 一氯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) 中 Cl 的 $3p_x$ 轨道与 C 的 $2p_x$ 轨道形成 1 个 3 中心 4 电子的大 π 键 (Π_3^4), 而一氯乙烷 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) 中无大 π 键, 即 Cl 参与形成的大 π 键越来越少, 共轭程度越来越低, C—Cl 键键能越来越低, 键长越来越长。故 C—Cl 键键长顺序 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} > \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} > \text{C}_2\text{HCl}$ 的另一理由为 Cl 参与形成的大 π 键越多, 形成的 C—Cl 键的键长越短。

(3) CsCl CsCl 为离子晶体, ICl 为分子晶体, 离子晶体的熔点高于分子晶体

本小题考查考生信息提取与“结构决定性质”思想迁移的应用能力。

卤化物 CsICl_2 受热发生非氧化还原反应, 即产物对应元素的价态保持不变, 其中 Cs 为 +1 价, I 为 +1 价, Cl 为 -1 价, 根据“无色晶体”和“红棕色液体”可推知 X 为 CsCl, Y 为 ICl。CsCl 为离子晶体, ICl 为分子晶体, 由于离子晶体的熔点高于分子晶体, 因此 X 的熔点比 Y 的高。

(4) 电解质

$$\frac{(504 \times 10^{-12})^3 \times 6.02 \times 10^{23}}{2}$$

本小题考查晶体的用途与晶胞中摩尔体积的计算。

由题意可知, 在电场作用下, Ag^+ 不需要克服太大阻力即可发生迁移, 因此 $\alpha\text{-AgI}$ 晶体是优良的离子导体, 在电池中可作为电解质。题图为 $\alpha\text{-AgI}$ 晶体中 I^- 的体心立方堆积图, 故一个晶胞中 I^- 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$,

根据 Ag^+ 与 I^- 个数比为 1 : 1 可知晶胞中 AgI 个数为 2, 因此晶胞的物质的量为 $n =$

$$\frac{N}{N_A} \text{mol} = \frac{2}{N_A} \text{mol}, \text{由图示键长 } a = 504 \text{ pm 可知, 该晶胞的体积 } V \text{ 为 } (504 \times 10^{-12})^3 \text{ m}^3,$$

$$\text{则 } V_m = \frac{V}{n} = \frac{(504 \times 10^{-12})^3 \text{ m}^3}{\frac{2}{N_A} \text{mol}} =$$

$$\frac{(504 \times 10^{-12})^3 \times 6.02 \times 10^{23}}{2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

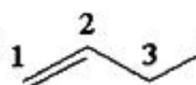
36. 答案及解析:

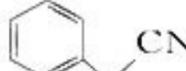
本题以治疗成人重度抑郁症的药物盐酸

盐的合成作为情境素材, 考查有机物命名、物质推断、反应机理、同分异构体数目判断及其书写, 考查考生对有机物性质及其转化的掌握和理解、信息获取能力、证据推理与模型认知能力等。

(1) 3-氯-1-丙烯

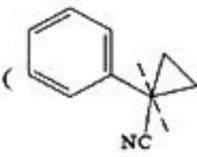
本小题考查有机物的命名。

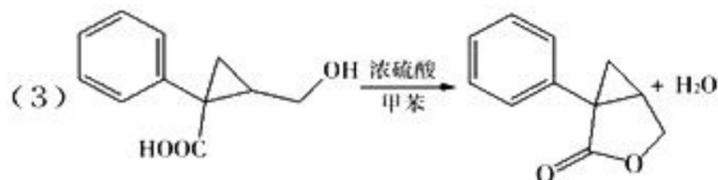
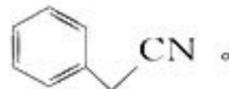
依据烯烃的系统命名法可标出碳原子的序号 (1  Cl), 即 A 的化学名称为 3-氯-1-丙烯。

(2) 

本小题考查陌生有机反应的断键成键机理分析, 以及有机合成路线中产物的推断。

对比物质 B 与 D, 可将 D 成键位置标出

() , 结合 C 的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, 可知物质 C 的结构简式为

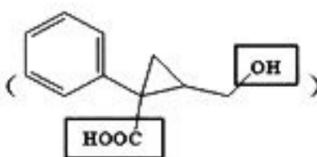


本小题考查有机反应化学方程式的书写, 侧重于考查考生根据题设信息推断有机化学反应中断键成键方式的能力。

物质 E 的分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, 比 F 的分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 多了一个水分子, 由反应条件“浓硫酸”可推知 F 可能发生分子内酯化反应或者羟基的消去反应, 结合题目已知信息“化合物 F 不能与饱和碳酸氢钠溶液反应产生二氧化碳”可知 F 中不含羧基, 因此发生的是分子内酯化反应, 故可写出对应的有机化学反应方程式。

(4) 羧基、羟基

本小题考查考生对常见官能团名称的掌

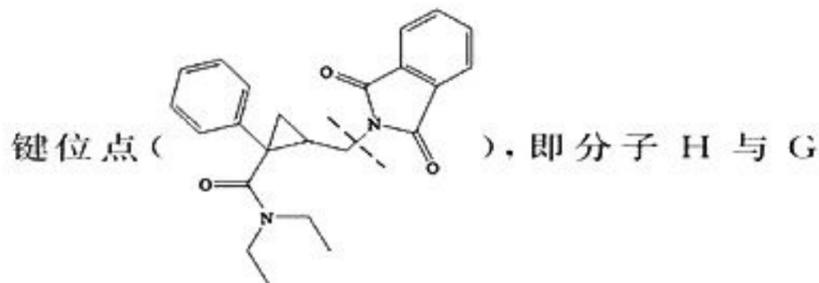
握程度。由 E 的结构简式 ()

可知其官能团名称为羧基、羟基。

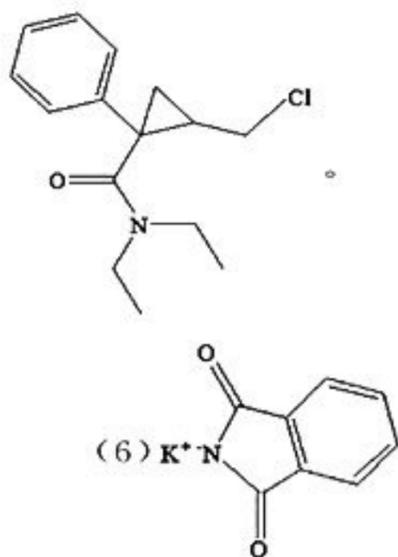
(5) 取代反应

本小题考查有机反应类型的判断,侧重考查考生根据有机物结构推导碳骨架变化和有机反应断键成键方式的能力。

G 的分子式为 $C_{15}H_{21}NO$, 对比分子 G 与 J 的结构简式, 可知由 H 与 I 反应生成 J 的成

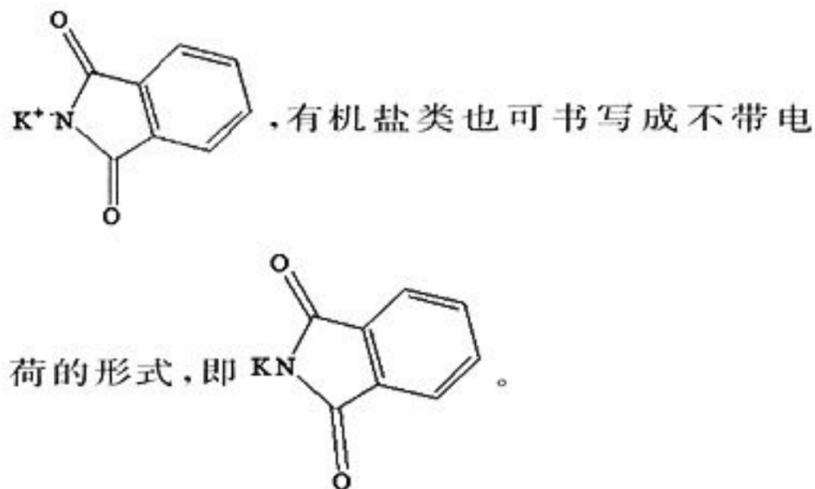


的碳骨架相似, 羟基上的 H 被 Cl 原子取代, 发生取代反应, 得到分子 H:

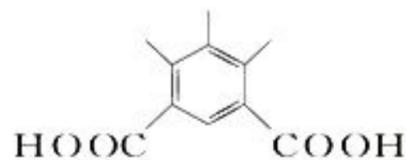
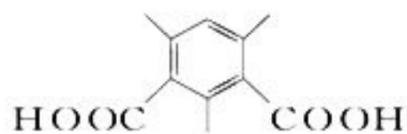


本小题考查有机合成线路中物质结构的推断, 侧重考查考生根据有难度的陌生反应机理推断产物结构简式的能力。

由题干得知物质 I 是一种有机物形成的盐, 结合其分子式可知为钾盐, 根据物质 J 的成键位点可以推知物质 I 的结构简式为

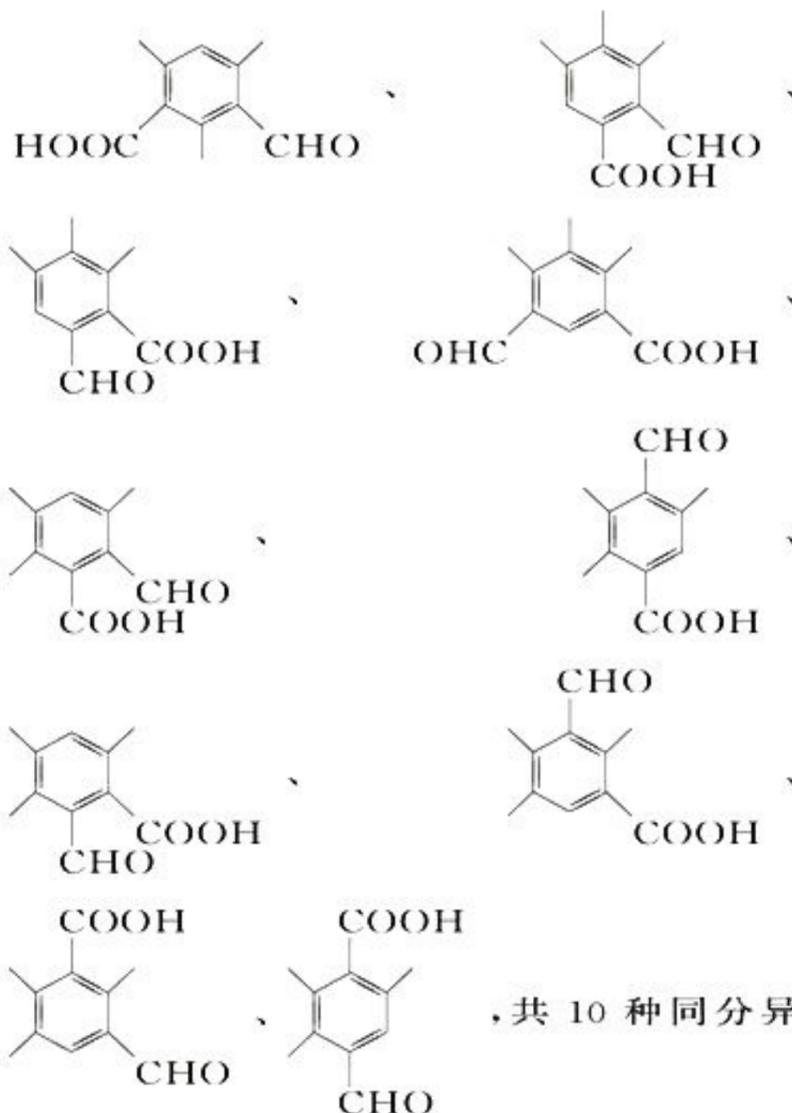


(7) 10



本小题考查考生对同分异构体知识的掌握。侧重考查考生在解决限定条件同分异构体书写时的模型认知能力和提取题目信息的能力。

条件(b)说明分子中含有羧基, 条件(c)说明分子中含有醛基, 结合条件(a)可知分子苯环上为五取代, 则分别有以下情况:



构体。

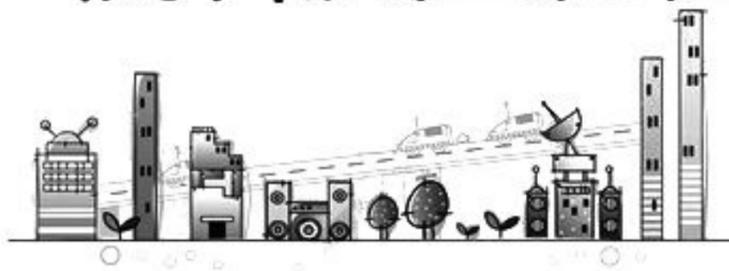
上述同分异构体经银镜反应后酸化所得产物与原分子的区别在于醛基转化为羧基, 核磁共振氢谱图有四组氢且氢原子数量比为 6:3:2:1, “6”指的是对称位置上两个甲基上的氢原子, “3”指的是一个甲基上的氢原子, “2”指的是对称位置上两个羧基上的氢原子, 由此可得满足要求的有机物结构简式为



(责任编辑 谢启刚)

例析反应历程类试题的

解题方法



■河南省鄢陵县第一高级中学 冯存良

化学反应历程类试题经常会给出一些新信息,需要考生分析新信息中的反应机理,并在题目中对给予的信息进行整理利用,从而考查考生自学能力与分析推理能力。此类试题综合性强,难度中等,考查的核心素养以证据推理与模型认知和宏观辨识与微观探析为主,对考生能力要求较高。在备考时,可有意识地进行一些陌生“反应机理”题的训练,提升自己“挖掘反应机理的隐含信息,准确提取反应实质”的能力,也可以减少考场中的陌生度,增强自信心。

题型一:与催化有关的反应历程类试题

例 1 研究发现 Pd_2 团簇可催化 CO 的氧化,在催化过程中路径不同可能生成不同的过渡态和中间产物(过渡态已标出),图 1 所示为路径 1 和路径 2 催化的能量变化。下列说法错误的是()。

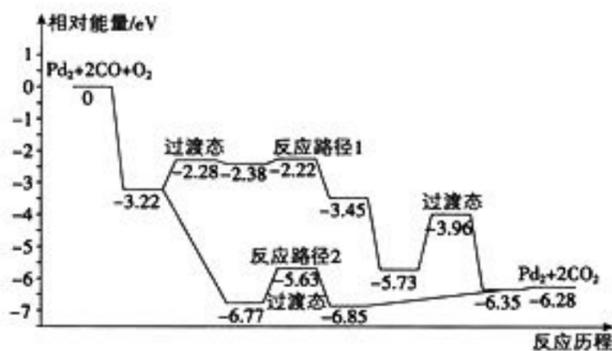


图 1

- A. CO 的催化氧化反应为 $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$
- B. 反应路径 1 的催化效果更好
- C. 路径 1 和路径 2 第一步能量变化都为 3.22 eV
- D. 路径 1 中最大能垒(活化能) $E_{\text{正}} = 1.77 \text{ eV}$

解析:由图可知, CO 在 Pd_2 催化作用下与氧气反应产生 CO_2 ,反应的化学方程式为

$2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$, A 项正确。由图可知,反应路径 2 所需总的活化能比反应路径 1 低,反应路径 2 的催化效果更好, B 项错误。反应路径 1 和反应路径 2 的第一步能量变化均为 3.22 eV , C 项正确。活化能指常态变为容易发生化学反应的活跃状态即过渡态所需要的能量,故路径 1 中最大能垒(活化能) $E_{\text{正}} = -3.96 \text{ eV} - (-5.73 \text{ eV}) = 1.77 \text{ eV}$, D 项正确。

答案:B

【解题指导】催化机理类历程图解题方法如下。

1. 明确反应物与生成物。解析这类题图时,首先明确催化剂的作用:降低活化能,加快反应速率,而不改变反应物与生成物的能量。

2. 明确催化剂和中间产物。最重要的是厘清反应途径,结合催化剂的反应机理,找出活化能降低的路径,再从图示中分析出若干个反应,通过分步反应区分出哪些是参与反应但反应前后没有改变的,即为催化剂;哪些是反应历程中新生成的,且是后续反应的反应物,即为中间产物。

3. 得出总反应。依据质量守恒定律,确定反应物与生成物后配平方程式,写出总反应,同时标出催化剂和反应条件。

题型二:循环体系的反应历程类试题

例 2 我国科学家研究了活性炭催化条件下煤气中的 H_2S 和 Hg 的协同脱除,部分反应机理如下页图 2 所示(吸附在催化剂表面的物种用 * 标注)。有关该过程的叙述错误的是()。

- A. 产生清洁燃料 H_2
- B. H_2S 脱除率不是 100%
- C. H_2S 只被氧化

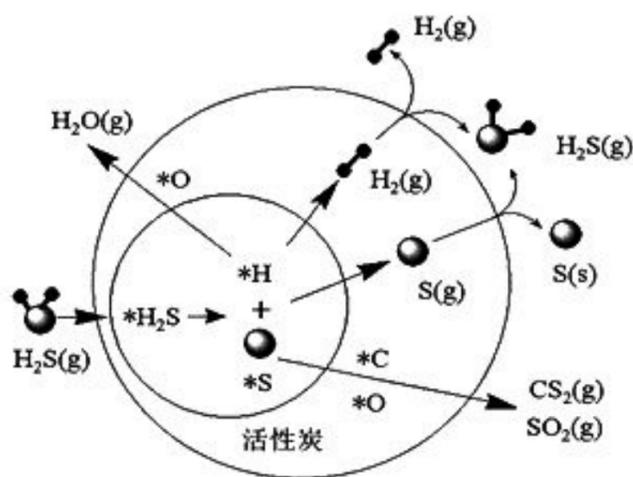


图2

D. 催化剂表面发生了极性共价键的断裂

解析:由机理图可知, H_2S 被吸附在催化剂活性炭表面形成 H 原子, H 原子与 H 原子成键生成清洁能源 H_2 , A 项正确。由机理图可知, H_2S 分解产生的 H_2 和 S 会再次生成部分 H_2S , 故 H_2S 脱除率小于 100%, B 项正确。由机理图可知, H_2S 在催化过程中形成了 SO_2 、单质 S、 CS_2 和 H_2 , S 元素化合价升高被氧化, H 元素化合价降低被还原, 则 H_2S 既被氧化又被还原, C 项错误。 H_2S 被吸附在催化剂活性炭表面形成 H 原子和 S 原子, 断裂的 H—S 键是极性共价键, D 项正确。

答案:C

【解题指导】循环体系类历程图解题方法如下。

1. 明确反应物和生成物。解析这类题图时, 最重要的是看清图示中的箭头, 明确哪些物质进入循环体系, 哪些物质离开循环体系, 进入循环体系的物质为总反应的反应物, 离开循环体系的物质为总反应的生成物。

2. 明确催化剂和中间产物。从循环图示中找出分解成的若干个反应, 通过分步反应区分出哪些是催化剂, 哪些是中间产物。

3. 写出总反应。依据质量守恒定律, 确定循环图示中没标出的物质, 利用氧化还原反应的配平方法进行配平, 写出总反应, 同时标出催化剂和反应条件。

题型三: 与反应热有关的反应历程类试题

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

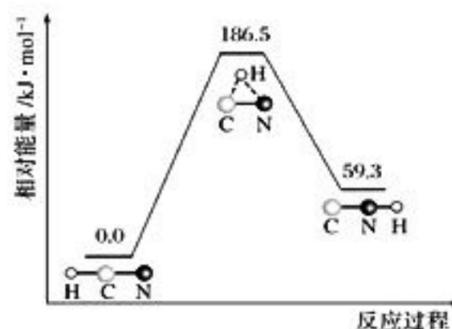


图3

A. HCN 比 HNC 稳定

B. 该异构化反应的 $\Delta H = +59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. 正反应的活化能大于逆反应的活化能

D. 使用催化剂, 可以改变反应的反应热

解析:HCN 的能量低于 HNC 的能量, 能量越低越稳定, A 项正确。根据题图可知反应为吸热反应, 该反应的 $\Delta H = +59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 项正确。正反应的活化能为 $186.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 逆反应的活化能为 $186.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 127.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故正反应的活化能大于逆反应的活化能, C 项正确。催化剂只能改变反应速率, 不影响反应热, D 项错误。

答案:D

【解题指导】认识反应热的“两个角度”和“三种计算方法”。

化学反应中能量变化图示		
图像分析	微观角度	宏观角度
	<p>a 表示断裂旧化学键吸收的能量;</p> <p>b 表示生成新化学键放出的能量;</p> <p>c 表示反应热</p>	<p>a 表示反应物的活化能;</p> <p>b 表示活化分子形成生成物释放的能量;</p> <p>c 表示反应热</p>
ΔH 的计算	<p>①根据反应物和生成物的焓值计算: $\Delta H = H(\text{生成物}) - H(\text{反应物})$</p> <p>②根据反应物和生成物的键能计算: $\Delta H = \sum E(\text{反应物键能}) - \sum E(\text{生成物键能})$</p> <p>③根据正、逆反应的活化能计算: $\Delta H = E_a(\text{正反应活化能}) - E_b(\text{逆反应活化能})$</p>	

(责任编辑 谢启刚)

聚焦“特殊点” 突破电离平衡常数计算

■河南省三门峡市外国语高级中学 侯玉贞 赵洋

电离平衡常数的计算是高考高频考点,笔者结合近年来高考备考的常见题型,聚焦“特殊点”,帮助考生突破“电离平衡常数”计算这一难点问题。

一、起点法

在滴定曲线中,无论是碱滴定已知浓度的弱酸或是酸滴定已知浓度的弱碱,利用图像中的“起点”可以计算滴定前弱酸或弱碱的电离平衡常数。具体思路:①根据起点 pH 确定溶液中 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$;②对微粒浓度进行近似处理,即溶液中 $c(\text{HA})$ 或 $c(\text{MOH})$ 浓度近似等于起始浓度,弱酸电离过程中 $c(\text{H}^+) \approx c(\text{A}^-)$,弱碱电离过程中 $c(\text{OH}^-) \approx c(\text{M}^+)$;③将数据代入电离平衡常数表达式计算结果。

解题关键:从“起点”中准确读取 pH,对浓度近似处理后代入平衡常数表达式。如果是求解弱碱的电离平衡常数,注意将 pH 先转化为 $c(\text{H}^+)$,再根据 K_w 求出 $c(\text{OH}^-)$ 后,代入电离平衡常数表达式进行计算。

例 1 25 °C 时,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液分别滴定 20 mL 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种酸 HX、HY、HZ,滴定曲线如图 1 所示,则 HX 的电离平衡常数 $K_a =$ _____。

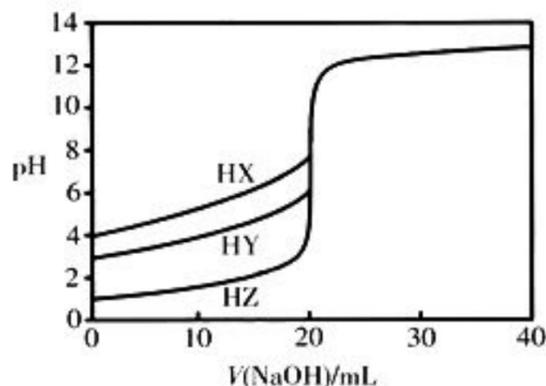


图 1

解析:根据图像可知,HX 曲线起点 $\text{pH}=4$,则 $c(\text{H}^+) \approx c(\text{X}^-) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由题干信息可知 $c(\text{HX})_{\text{起始}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,将数值代入电离平衡常数表达式, $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})}$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-4} \times 1.0 \times 10^{-4}}{0.1} = 1.0 \times 10^{-7}$$

答案: 1.0×10^{-7}

说明:利用“起点”,可以使用同样的方法求解上述题中 HY、HZ 的平衡常数大小。如果只是通过电离常数大小比较 HX、HY、HZ 酸性强弱,我们可以直接根据起点 pH 确定 $c(\text{H}^+)$ 大小,最终得出酸性强弱由大到小的顺序为 $\text{HZ} > \text{HY} > \text{HX}$ 。

变式训练:室温下,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸分别滴定 20 mL 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液和氨水,滴定过程中溶液 pH 随加入盐酸体积 $V(\text{HCl})$ 的变化关系如图 2 所示,则一水合氨的电离平衡常数 $K_b =$ _____。

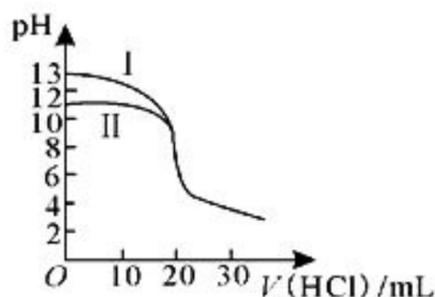


图 2

解析:根据图 2,对比曲线 I 和 II 起点 pH,可知 $c_{\text{I}}(\text{OH}^-) > c_{\text{II}}(\text{OH}^-)$,即曲线 I 代表强碱 NaOH,曲线 II 代表弱碱一水合氨。利用起点法,曲线 II 起点 $\text{pH}=11$, $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $c(\text{OH}^-) \approx c(\text{NH}_4^+) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_{\text{起始}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,将数值代入电离平衡常数表达式: $K_b = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-3}}{0.1} = 1.0 \times 10^{-5}$ 。

答案: 1.0×10^{-5}

二、零点法

“零点”即坐标值为零的点,“零点”对应的溶液中,由数学推导可知微粒浓度之间的关系,将对应关系代入表达式即可求解电离平衡常数。

解题关键:找准“零点”时微粒浓度关系,若零点时对应弱酸(HA)中 $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$,弱碱(MOH)中 $c(\text{MOH}) = c(\text{M}^+)$,则此时的电离平衡常数等于 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 。

例 2 常温下,将等浓度的 NaOH 溶液分别滴加到等 pH、等体积的 HA、HB 两种弱酸溶液中,溶液 pH 与粒子浓度比值的对数关系如图 3 所示,则 $K_a(\text{HA}) = \underline{\hspace{2cm}}$, $K_a(\text{HB}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

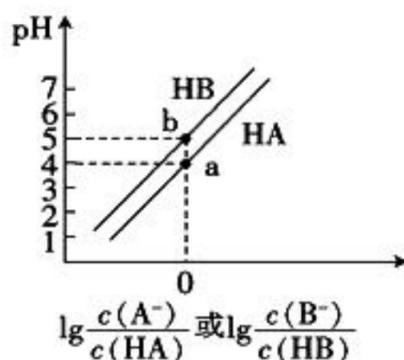


图 3

解析:当横坐标 $\lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 0$ 时, $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$, $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = c(\text{H}^+) = 10^{-4}$,同理可得, $K_a(\text{HB}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})} = c(\text{H}^+) = 10^{-5}$ 。

答案: 10^{-4} 10^{-5}

变式训练:已知 25 °C 时,向 20 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MOH 溶液中逐滴加入浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸,溶液中 $\lg \frac{c(\text{MOH})}{c(\text{M}^+)}$ 、pOH [pOH = $-\lg c(\text{OH}^-)$]、加入盐酸的体积 V 的变化关系如图 4 所示,则 $K_b(\text{MOH}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

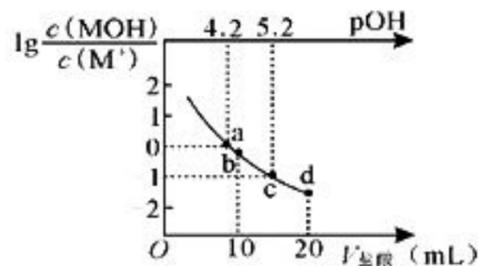


图 4

解析:当 $\lg \frac{c(\text{MOH})}{c(\text{M}^+)} = 0$ 时, $c(\text{MOH}) = c(\text{M}^+)$, $K_b(\text{MOH}) = \frac{c(\text{M}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{MOH})} = c(\text{OH}^-) = 10^{-4.2}$ 。

答案: $10^{-4.2}$

说明:从电离常数出发,可进一步得出水解平衡常数 $K_h(\text{M}^+) = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.2}} = 10^{-9.8}$ 。

三、中性点法

“中性点”即溶液显中性的点,溶液为“中性”可由题干已知条件或者依据电荷守恒关系得出。解题思路:①根据电荷守恒计算离子浓度;②根据物料守恒计算酸或碱的浓度;③将数据代入平衡常数表达式计算结果。

解题关键:利用电荷守恒、物料守恒得出微粒浓度变化,在计算酸或碱的浓度时,需注意溶液混合时体积变化引起的浓度变化。

例 3 通常状况下,将 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸与 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液等体积混合,反应平衡时溶液显中性,用含 a 和 b 的代数式表示该混合溶液中 CH_3COOH 的电离常数 $K_a = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析:溶液显中性,则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,等体积混合后, $c(\text{Ba}^{2+})$ 减为 $\frac{b}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,结合电荷守恒 $2c(\text{Ba}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$ 可知, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2c(\text{Ba}^{2+}) = 2 \times \frac{b}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。又由物料守恒可知 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{a}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \left(\frac{a}{2} - b\right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将以上数据代入平衡常数表达式: $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{b \times 10^{-7}}{\left(\frac{a}{2} - b\right)} = \frac{2b \times 10^{-7}}{a - 2b}$ 。

答案: $\frac{2b \times 10^{-7}}{a - 2b}$

变式训练:25 °C 时,将 $a \text{ mol}$ NH_4NO_3 溶于水,溶液显酸性,向该溶液滴加 $b \text{ L}$ 氨水后溶液呈中性,则所滴加氨水的浓度为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数取 $K_b = 2 \times 10^{-5}$)

解析:滴加氨水后,溶液中电荷守恒式为 $n(\text{NH}_4^+) + n(\text{H}^+) = n(\text{NO}_3^-) +$

$n(\text{OH}^-)$, 由溶液显中性可知 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$, 则 $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NO}_3^-) = a \text{ mol}$, 将以上数据代入平衡常数表达式: $K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{n(\text{NH}_4^+) \times c(\text{OH}^-)}{n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{a \times 10^{-7}}{n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 2 \times 10^{-5}$, $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{a}{200} \text{ mol}$. 因为加入氨水使硝酸铵溶液显中性, 抑制了硝酸铵的水解, 而硝酸铵也抑制了氨水的电离, 相当于硝酸铵的水解程度等于一水合氨的电离程度, 故加入的氨水浓度等于平衡后氨水浓度, 则所加 $b \text{ L}$ 氨水的浓度

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{\frac{a}{200} \text{ mol}}{b \text{ L}} = \frac{a}{200b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

答案: $\frac{a}{200b}$

四、交点法

“交点”指图像中两条直(曲)线或者直(曲)线与坐标轴的交点, “交点”提供了微粒浓度关系的有效信息, 结合平衡常数表达式, 即可求解电离平衡常数。

解题关键: 认真审题, 从“交点”中获取微粒浓度的有效信息, 当出现多个坐标量时, 应注意区分不同坐标的意义。

例 4 以酚酞为指示剂, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20 mL 未知浓度的二元酸 H_2A 溶液。溶液中 pH 、分布系数 δ [例如 $\delta(\text{A}^{2-}) = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})}$] 随滴加 NaOH 溶液体积 $V(\text{NaOH})$ 的变化关系如图 5 所示, 则 HA^- 的电离常数 $K_a = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

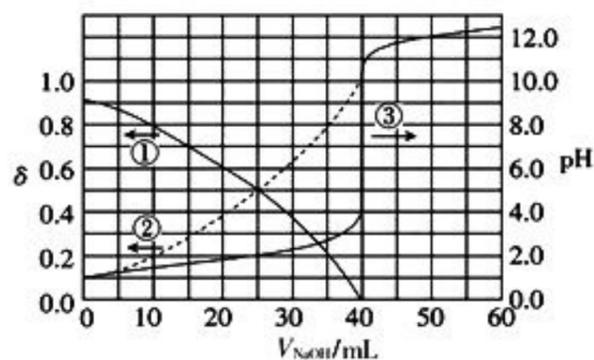


图 5

解析: 如图 5 所示, 曲线③存在滴定突变, 则曲线③代表 pH , 曲线①和曲线②代表含 A 元素的两种微粒。因为二元酸 H_2A 在溶液中只存在两种含 A 元素的微粒, 故 H_2A 第一步完全电离 ($\text{H}_2\text{A} = \text{HA}^- + \text{H}^+$), 第二步存在电离平衡 ($\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$)。由图可知, 随着 NaOH 溶液的滴加, 曲线①减小, 曲线②增加, 则曲线①代表 $\delta(\text{HA}^-)$, 曲线②代表 $\delta(\text{A}^{2-})$ 。

曲线①和曲线②的交点对应浓度关系为 $\delta(\text{HA}^-) = \delta(\text{A}^{2-})$, 交点对应溶液 $\text{pH} = 2.0$, 则 HA^- 的电离常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-2}$ 。

答案: 10^{-2}

说明: 曲线①和曲线②代表含 A 微粒的分布系数, 不能直接以曲线①和曲线②交点向右侧坐标直接读取溶液 pH , 应从交点出发向曲线③做 x 方向的垂线, 垂线与曲线③上交点对应的值为此时溶液中真实 pH 。

变式训练: HA 是一元弱酸, 难溶盐 MA 的饱和溶液中 $c(\text{M}^+)$ 随 $c(\text{H}^+)$ 而变化, M^+ 不发生水解。实验发现, 298 K 时 $c^2(\text{M}^+) \sim c(\text{H}^+)$ 为线性关系, 如图 6 中实线所示, 则 HA 的电离常数 $K_a = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

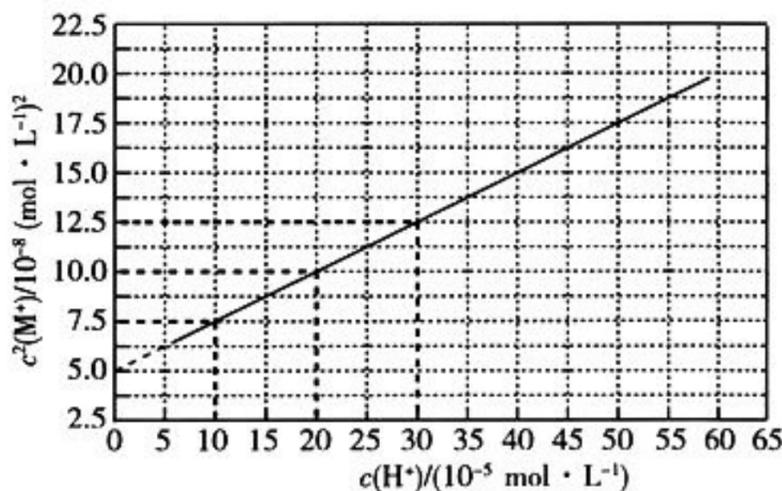


图 6

解析: 对图像中直线与坐标轴的交点进行分析, $c(\text{H}^+) = 0$, 则溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 很大, A^- 水解被抑制, $c(\text{M}^+) \approx c(\text{A}^-)$, $K_{sp}(\text{MA}) = c(\text{M}^+) \cdot c(\text{A}^-) = c^2(\text{M}^+) = 5.0 \times 10^{-8}$ 。 $c(\text{H}^+)$ 增大时, $c(\text{M}^+) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$ 。由 $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ 可知, 当

化学平衡常数的计算

■四川省泸县第二中学 刘宇

化学平衡常数(K)是可逆反应进行程度的定量判据。某时刻化学反应是否处于平衡状态或处于正向(或逆向)建立的过程中,均可通过化学平衡常数与浓度商的数值大小比较关系定量判断。

一、单一平衡体系中化学平衡常数的计算

例1 SO_2 是一种污染性气体,减少 SO_2 在大气中的排放是环境保护的重要内容。800 °C,在 1.0 L 的恒容密闭容器中投入 1.0 mol SO_2 和 120 g C,容器中压强为 p_0 kPa,发生反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{g})$,5 min 时容器中 CO_2 的体积分数为 20%,10 min 时达平衡,容器中压强为 p kPa。0~5 min $v(\text{SO}_2)$ _____ $\text{kPa} \cdot \text{min}^{-1}$,800 °C 的化学平衡常数 $K =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

答案: $\frac{p_0}{20} \quad \frac{(p-p_0)^2}{(2p_0-p)p_0}$

解题思路: 设 5 min 时,反应生成 a mol CO_2 ,由题意可建立如下三段式:

	$\text{C}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{g})$		
起(mol)	1.0	0	0
变(mol)	a	a	a
末(mol)	$1.0-a$	a	a

由 5 min 时容器中 CO_2 的体积分数为 20%,可得 $\frac{a}{1.0+a} \times 100\% = 20\%$,解得 $a = 0.25$,由压强之比等于物质的量之比,可知 5 min 时的压强为 $1.25 p_0$,则反应消耗 SO_2 的分压为 $\frac{0.25}{1.25} \times 1.25 p_0 = 0.25 p_0$,则 0~

5 min 内, $v(\text{SO}_2) = \frac{0.25 p_0}{5 \text{ min}} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{p_0}{20} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

设 10 min 时,反应生成 b mol CO_2 ,由题意可建立如下三段式:

	$\text{C}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{g})$		
起(mol)	1.0	0	0
变(mol)	b	b	b
末(mol)	$1.0-b$	b	b

由压强之比等于物质的量之比,可得 $p_0 : p = 1.0 : (1.0+b)$,解得 $b = \frac{p-p_0}{p_0}$,则

800 °C,在 1.0 L 的恒容密闭容器中反应的平衡常数 $K = \frac{\frac{p-p_0}{p_0} \times \frac{p-p_0}{p_0}}{1.0 - \frac{p-p_0}{p}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{(p-p_0)^2}{(2p_0-p)p_0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

方法点拨: 化学平衡常数是某可逆反应达平衡状态时,生成物浓度的幂之积与反应物浓度的幂之积的比值(表达式中涉及物质必须有浓度的变化,即固体和纯液体物质不出现在表达式中)。计算时利用关系式表示出平衡时各物质的浓度,代入表达式计算即可,具体情境下,需要使用压强、体积分数代替浓度间关系,并结合量纲代入数据进行计算。

二、多重平衡体系下化学平衡常数的计算

多重平衡是指在相同条件下,体系中同时存在多个可逆反应,且这些反应中涉及物

$c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$ 时, $K_a = c(\text{H}^+)$ 。且当 $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$ 时, $c(\text{M}^+) = 2c(\text{A}^-)$,即 $c(\text{A}^-) = \frac{1}{2}c(\text{M}^+)$,代入 $K_{sp}(\text{MA})$ 表达式可得 $c(\text{M}^+) \cdot c(\text{A}^-) = c(\text{M}^+) \cdot \frac{1}{2}c(\text{M}^+) = \frac{1}{2}c^2(\text{M}^+) = 5.0 \times 10^{-8}$, $c^2(\text{M}^+) = 10 \times 10^{-8}$,由图可知此时 $c(\text{H}^+) = 20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \times$

$10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 $K_a(\text{HA}) = c(\text{H}^+) = 2 \times 10^{-4}$ 。

答案: 2×10^{-4}

综上所述,聚焦“特殊点”,从细节入手,基于图像观察、数据近似、电荷和物料守恒,找到微粒间的关系,代入电离平衡常数表达式即可快速求解电离平衡常数。

(责任编辑 谢启刚)

质部分相同,导致这些反应之间相互关联,平衡关系相互影响。

1. 恒温、恒容条件下递进反应的化学平衡常数计算。

递进反应指同一体系中两个(或多个)可逆反应先后发生,前一反应的生成物作为后一反应的反应物,反应的发生存在时间的先后。这类反应的平衡常数计算,直接套用平衡常数表达式即可。

例 2 加热 N_2O_5 , 依次发生分解反应:

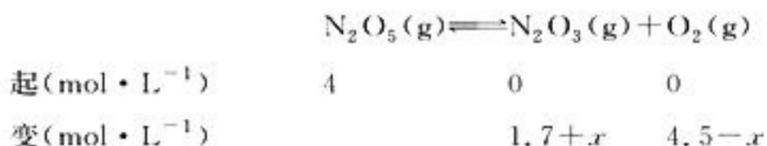


在容积为 2 L 的密闭容器中充入 8 mol N_2O_5 , 加热到 $t^\circ\text{C}$, 达到平衡状态后 O_2 为 9 mol, N_2O_3 为 3.4 mol, 则 $t^\circ\text{C}$ 时反应①的平衡常数为()。

- A. 4.25 B. 8.5
C. 17 D. 22.5

答案: B

解题思路: 反应①的平衡常数 $K = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_3) \times c(\text{O}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_5)}$, 题干已知容器体积为 2 L, 达到平衡状态后 O_2 为 9 mol, N_2O_3 为 3.4 mol, 即 $c(\text{O}_2) = \frac{9 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{N}_2\text{O}_3) = \frac{3.4 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 1.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 缺少 $c(\text{N}_2\text{O}_5)$ 。假设反应②生成 $c(\text{O}_2)$ 为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。那么, 反应②消耗 $c(\text{N}_2\text{O}_3)$ 为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应①生成的 $c(\text{O}_2)$ 为 $(4.5 - x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应①生成 $c(\text{N}_2\text{O}_3)$ 为 $(1.7 + x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



$1.7 + x = 4.5 - x$, 解得 $x = 1.4$ 。

消耗 $c(\text{N}_2\text{O}_5) = 1.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡时 $c(\text{N}_2\text{O}_5) = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 3.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则反应 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的化学平衡常数 $K = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_3) \times c(\text{O}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_5)} = \frac{1.7 \times 4.5}{0.9} = 8.5$ 。

方法点拨: 针对多重平衡体系中特定反应的平衡常数计算, 须结合对应反应进行平

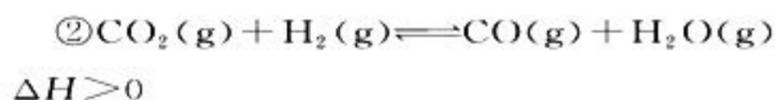
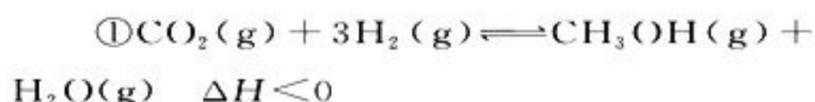
衡常数的列式计算, 但由于多重平衡体系中可能涉及同一(或多个)物质参与不同的反应, 它们在不同化学反应中量的变化会相互影响, 因此数据应选择该物质在体系中的总量关系进行计算。本题中涉及 N_2O_3 和 O_2 , 计算平衡常数时需选取平衡时体系中该物质的总浓度。

2. 恒温、恒容(恒温、恒压)条件下并进反应平衡常数的计算。

并进反应是指同一体系中发生的两个(或多个)可逆反应, 反应物均相同, 两者在建立平衡过程中相互影响。可逆反应处于化学平衡状态时, 气态生成物的分压强幂之积与气态反应物的分压强幂之积的比值也是常数。

例 3 研究氮、碳及其化合物的资源化利用具有重要的意义。

CO_2 在 Cu-ZnO 催化下, 同时发生如下反应, 这是解决温室效应和能源短缺的重要手段。



在容积不变的密闭容器中, 保持温度不变, 充入一定量的 CO_2 和 H_2 , 起始及达平衡时, 容器内各气体的物质的量及总压强如表 1 所示。

表 1

	CO_2	H_2	CH_3OH	CO	H_2O	总压强/kPa
起始/mol	0.5	0.9	0	0	0	p_0
平衡/mol					0.3	p

若容器内反应①和反应②均达到平衡时, $p_0 = 1.4p$, 反应①的平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}} (\text{kPa})^{-2}$ 。(用含 p 的式子表示)

答案: $37.5p^{-2}$

解题思路: 恒温、恒容条件下, 压强之比等于气体的物质的量之比, 设达到平衡时气体的物质的量为 $n \text{ mol}$, 则 $n : (0.5 + 0.9) = p : 1.4p$, 解得 $n = 1$, 反应前后气体减少的物质的量为 0.4 mol, 反应②中反应前后气体

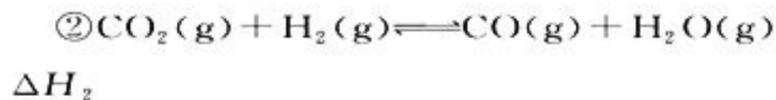
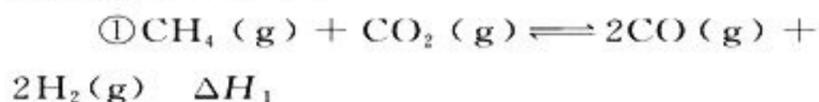
物质的量不变,反应①中反应后气体减少的物质的量为生成甲醇气体的2倍,则生成甲醇气体的物质的量为0.2 mol,反应①中生成的 $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.2 \text{ mol}$,则反应②中生成的 $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.3 \text{ mol} - 0.2 \text{ mol} = 0.1 \text{ mol}$,所以反应②中生成的 $n(\text{CO}) = 0.1 \text{ mol}$,消耗的 $n(\text{CO}_2) = 0.2 \text{ mol} + 0.1 \text{ mol} = 0.3 \text{ mol}$,剩余的 $n(\text{CO}_2) = 0.5 \text{ mol} - 0.3 \text{ mol} = 0.2 \text{ mol}$,剩余的 $n(\text{H}_2) = 0.9 \text{ mol} - 0.6 \text{ mol} - 0.1 \text{ mol} = 0.2 \text{ mol}$,
 $p(\text{CO}_2) = \frac{0.2 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times p = 0.2p$,同理可得
 $p(\text{H}_2) = 0.2p$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.3p$, $p(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.2p$,反应① $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) \times p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \times p^3(\text{H}_2)} = \frac{0.2p \times 0.3p}{0.2p \times (0.2p)^3} = 37.5p^{-2}$ 。

归纳总结:恒温、恒容下的密闭容器中,体系压强与气体物质的量成正比,可通过压强关系确定气体物质的物质的量关系,再依据三段式关系确定各物质参加反应(平衡时)的物质的量,进而依据总压、各物质的物质的量分数得到对应分压强。

3. 恒温、恒容(恒温、恒压)条件下复杂反应平衡常数的计算。

这类反应在相同条件下发生,反应之间涉及部分物质相同,但又有别于递进反应和并进反应的物质关系,由于涉及物质部分相同,反应之间仍会相互影响。

例4 实现碳中和方法之一是二氧化碳捕捉再利用,某科研院所研究二氧化碳、甲烷重整技术如下:



某温度下,在恒压反应器中,通入2 mol CH_4 和1 mol CO_2 发生反应,初始压强为 p_0 ,平衡时 CH_4 的转化率为40%, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的分压为 p ,该反应的压强平衡常数 $K_p =$ _____

(用含 p 和 p_0 的计算式表达,已知分压=总压×物质的量分数)。

答案:
$$\frac{\left(\frac{8p_0}{23} + p\right)^2 \times \left(\frac{8p_0}{23} - p\right)^2}{\frac{6p_0}{23} \times \left(\frac{p_0}{23} - p\right)}$$

解题思路:平衡时 CH_4 的转化率为40%,即转化量为 $2 \text{ mol} \times 40\% = 0.8 \text{ mol}$,结合三段式关系:

	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$			
起始量(mol)	2	1	0	0
变化量(mol)	0.8	0.8	1.6	1.6
平衡量(mol)	1.2	0.2	1.6	1.6

体系中存在反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$,该反应为等物质的量反应,总物质的量不变,那么, $n_{\text{总}} = 1.2 \text{ mol} + 0.2 \text{ mol} + 1.6 \text{ mol} + 1.6 \text{ mol} = 4.6 \text{ mol}$ 。

则 $p(\text{CH}_4) = \frac{1.2}{4.6}p_0$, $p(\text{CO}_2) = \frac{0.2}{4.6}p_0 - p$,
 $p(\text{CO}) = \frac{1.6}{4.6}p_0 + p$, $p(\text{H}_2) = \frac{1.6}{4.6}p_0 - p$ 。

反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p = \frac{p^2(\text{CO}) \times p^2(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4) \times p(\text{CO}_2)}$

$$= \frac{\left(\frac{1.6}{4.6}p_0 + p\right)^2 \times \left(\frac{1.6}{4.6}p_0 - p\right)^2}{\frac{1.2}{4.6}p_0 \times \left(\frac{0.2}{4.6}p_0 - p\right)} = \frac{\left(\frac{8p_0}{23} + p\right)^2 \times \left(\frac{8p_0}{23} - p\right)^2}{\frac{6p_0}{23} \times \left(\frac{p_0}{23} - p\right)}$$

易错警示:本题的难度较大,涉及多重平衡间的相互影响,同时还有字母间的运算,且涉及密闭容器还从恒温恒容转变成恒温恒压体系,难度较大。但认真审题、落实表达式关系,各物质的分压依然是通过总压与物质的量分数进行计算,答案依旧水到渠成。

注:本文为四川省教育科研项目“基于发展学生‘证据推理与模型认知’素养的高中化学教学实践研究”(课题编号:SCJG20A101)阶段性研究成果之一。

(责任编辑 谢启刚)

2023年高考

《中学生数理化（高中版）》高考理化与您同行

考场如战场，每一道试题都是一个战略高地，拦在您面前，阻挡您通往心仪的大学。2023年高考，中学生数理化（高中版）高考理化与您同行，助您攻克难题，做高考赢家！

中学生数理化（高中版）高考理化从2022年第9期至2023年第8期为一个学年，全面配合2023年高考物理、化学学科的复习，主要栏目有高考命题新动向，高考新考向分析，科学应试与策略，实验探究与展望，创新题追根溯源，易错题归类剖析，经典题突破方法，核心考点AB卷等。单月为物理专题复习，双月为化学专题复习，为密切配合高考，2023年第5、6期于2023年3月中旬提前出版，第7、8期于2023年4月中旬提前出版。

《中学生数理化（高中版）》高考理化2022—2023学年编辑计划一览表

月份	进度配合	重点内容
9	物理第一轮复习	必修1（运动的描述、直线运动、牛顿运动定律）、必修2（曲线运动、动能定理、机械能守恒定律、能量守恒定律）、选修3—5（动量定理、动量守恒定律、波粒二象性、原子结构、原子核）
10	化学第一轮复习	化学反应原理专题，包括化学反应的热效应、化学反应速率与化学平衡、水溶液中的离子反应与平衡、化学反应与电能
11	物理第一轮复习	选修3—1（静电场、恒定电流、磁场）、选修3—2（电磁感应、交变电流、传感器）
12	化学第一轮复习	物质结构与性质：①原子结构与性质，②分子结构与性质，③晶体结构与性质；物质结构 元素周期律
1	物理第二轮复习	选择题、力学实验题，高考物理模拟试题（一）（二）
2	化学第二轮复习	有机化学专题，包括有机化合物的结构特点与研究方法，烃，烃的衍生物，生物大分子，合成高分子
3	物理第二轮复习	电学实验题、解答题，高考物理模拟试题（三）（四）
4	化学第二轮复习	元素化合物和化学实验专题
5	物理第二轮复习	选做题，高考物理模拟试题（五）（六）
6	化学第二轮复习	高考热点专题：化学与生活、科技、环境、诺贝尔奖，科学应考，审题要领，选择题解题技巧，填空题答题规范等
7-8	物理、化学考前冲刺	考前备考建议，“强基计划”政策解读，高考物理模拟试题（七）（八）；高考化学模拟测试



**不剩饭，不剩菜，拒绝“舌尖上的浪费”！
爱惜粮食，节约资源，践行“光盘”行动！**

河南专号1:36-972
国内发行代号:36-59
国外发行代号:C1068

河南专号2:36-993
国际标准连续出版物号:ISSN 1001-6953
国内统一连续出版物号:CN 41-1099/O

定价:6.00元

