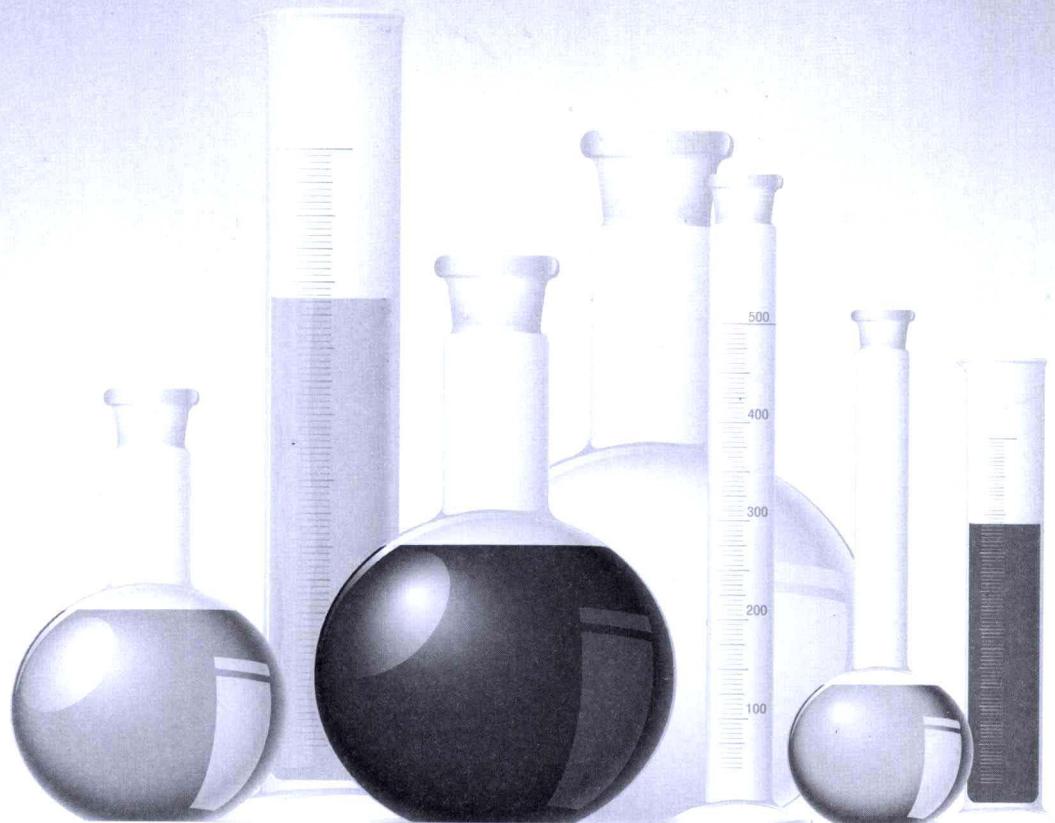


更高更妙的高考化学思想方法 参考答案及解析

【即时训练】

【好题新题精选】

◎ 林肃浩 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

《更高更妙的高考化学思想方法》

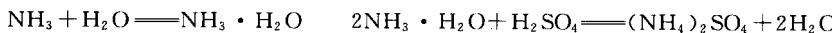
参考答案及解析

专题一 学科思想

第1讲 守恒思想

一、即时训练

例 1 A. 解析：将混合气体通过稀 H_2SO_4 后， NH_3 被吸收。



而 NO_2 和 O_2 与水接触发生如下反应： $4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HNO_3$

如果反应中 O_2 剩余，则将带火星的木条插入其中，木条复燃。而题中木条不复燃，说明无 O_2 剩余。剩余气体为 NO ，其体积在标准状况下为 2.24L。

$$m(NO) = n \cdot M = \frac{2.24L}{22.4L/mol} \times 30g/mol = 3.0g$$

由质量守恒定律，混合气体的质 $m(总) = 45.75g + 3.0g = 48.75g$

$$\text{而混合气体的物质的量 } n = \frac{26.88L}{22.4L/mol} = 1.2mol$$

$$M = m/n = \frac{48.75g}{1.2mol} = 40.625g/mol$$

例 2 450mL 解析：溶液中的硝酸根离子物质的量 $n(NO_3^-) = 0.25 \times 2 - 1.12/22.4 = 0.45mol$

不管生成 +2 价铁还是 +3 价铁， $n(OH^-) = n(NO_3^-) = 0.45mol$

所以，在向反应后的溶液中加入 1mol/L 的 NaOH 溶液，要使铁元素完全沉淀下来，所加入的 NaOH 溶液的体积最少是： $0.45/1 = 0.45L$ 。

例 3 0.792g 解析：燃烧产物与盐酸作用后，盐酸有部分剩余，即 Cl 元素的存在形态为 $MgCl_2$ 、 NH_4Cl 、 HCl ，其中 NH_4Cl 的物质的量可由加入足量 NaOH 溢出 NH_3 气体的量确定，剩余 HCl 可由“以 20mL 的 0.9mol/L 的氢氧化钠中和多余的盐酸”求出，盐酸的初始总量可由“50mL 浓度为 1.8mol/L 的盐酸”确定。根据 Cl^- 守恒，列式为：

$$\text{因而 } MgCl_2 \text{ 中 } n(Cl^-) = 0.050 \times 1.8 - 0.020 \times 0.9 - 0.102/17 = 0.066mol$$

$$n(Mg) = 0.5n(Cl^-) = 0.033mol$$

$$m(Mg) = 0.792g$$

例 4 5.85g NaCl 解析：本题数据众多，反应物不纯，又是多步反应，这些干扰具有相当强的迷惑性，会搅乱思维。如果我们抓住反应的本质，从元素守恒的角度去分析，最后的固体物质肯定是纯净的 NaCl。根据 Na 元素守恒，可以求出生成的 NaCl 的质量。但是，利用 Cl 元素守恒来计算就方便得多了。



$$36.5 \qquad \qquad 58.5$$

$$3.65g \qquad \qquad x$$

解得: $x=5.85\text{g}$ 故所得固体质量为 5.85g 。

例 5 $(b-a)/48\text{g}$ 解析: $(b-a)/96$ 是 SO_4^{2-} 的物质的量,也是 H_2 的物质的量。

例 6 20g 解析: 由 $\text{Fe} \sim 3\text{e}^- \sim 3\text{OH}^- \quad \text{Mg} \sim 2\text{e}^- \sim 2\text{OH}^-$

所以 HNO_3 变成 NO 得到的电子的物质的量就是金属离子消耗 OH^- 的物质的量。因 $n(\text{NO}) = 0.2\text{mol}$, 则 $n(\text{OH}^-) = 0.6\text{mol}$ 。

沉淀的质量 $= m(\text{Fe}) + m(\text{Mg}) + m(\text{OH}^-) = 9.8 + 0.6 \times 17 = 20\text{g}$

例 7 D. 解析: $1/2$ 份溶液中 $n(\text{SO}_4^{2-}) = b\text{ mol}$, $n(\text{NH}_4^+) = c\text{ mol}$, 根据电荷守恒, $n(\text{Al}^{3+}) = (2b - c)/3$, 溶液体积分成两等份, 所以原溶液中 Al^{3+} 的浓度为 $(2b - c)/6a(\text{mol/L})$ 。

例 8 C. 解析: 设溶液的体积为 $V\text{L}$ 。 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.4\text{V mol/L}$ 。由原溶液中电荷守恒, 得:

$$2c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{K}^+) + 3c(\text{Al}^{3+})$$

加入等体积 0.4mol/L KOH , 沉淀恰好全部溶解, 即发生反应: $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$, 得 $c(\text{Al}^{3+}) = c(\text{OH}^-)/4 = 0.1\text{mol/L}$, 代入上式, 原溶液中 $c(\text{K}^+) = 0.5\text{mol/L}$ 。

那么 $c(\text{K}^+) = (0.4 + 0.5)/2 = 0.45\text{mol/L}$ 。

例 9 B. 解析: A 项是物料守恒等式; B 项是电荷守恒等式, 但应该是 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$, 错误; C 项是质子守恒等式。

例 10 (1) $n(\text{Na}^+) + n(\text{NH}_4^+)$, $n(\text{Cl}^-)$ (2) $x=0.00172\text{mol}$

解析: (1) 首先是电荷守恒

$$n(\text{Na}^+) + n(\text{NH}_4^+) + n(\text{H}^+) = 2n(\text{MoO}_4^{2-}) + 2n(\text{HPO}_4^{2-}) + n(\text{Cl}^-) + n(\text{OH}^-)$$

(2) HPO_4^{2-} 的存在使该溶液不可能是强酸性, NH_4^+ 的存在使该溶液不可能是强碱性, $n(\text{H}^+)$ 与 $n(\text{Na}^+)$ 相比、 $n(\text{OH}^-)$ 与 $n(\text{Cl}^-)$ 相比均可忽略不计。

由物料守恒, N、Mo 的物质的量分别是 P 的 3 倍和 12 倍。 Na^+ 、 Cl^- 的物质的量就是 NaOH 和 HCl 的物质的量。

代入电荷守恒式, 得 $n(\text{Na}^+) = 23x + n(\text{Cl}^-)$,

$$23x + 0.1022 \times 0.0152 = 1.026 \times 0.04$$

$$x = 0.00172\text{mol}$$

例 11 (1) 2.7g (2) C_2H_4 (3) C_4H_6 和 H_2 (或“ C_3H_6 和 CO ”等)

解析: (1) $m(\text{CO}_2) = 15.0\text{g} \times \frac{44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{100\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.6\text{g}$

$$m(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 9.3\text{g} \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 9.3\text{g} - 6.6\text{g} = 2.7\text{g}$$

$$(2) n(\text{CO}_2) = \frac{6.6\text{g}}{44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.15\text{mol} \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2.7\text{g}}{18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.15\text{mol}$$

分子中 C : H = 1 : 2

$$n(\text{无色可燃气体}) = \frac{1.68\text{L}}{22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.075\text{mol}$$

$$\text{分子中 C 原子数} = \frac{0.15\text{mol}}{0.075\text{mol}} = 2, \text{分子中氢原子数} = 2 \times 2 = 4$$

所以该气体的分子式是 C_2H_4 。

(3) 因为单一气体为 C_2H_4 , 现为等物质的量的两种气体之混合物, 所以在 2mol 混合气体中, 应含有 4mol C 原子, 8mol H 原子, 这两种气体可能是 C_4H_6 和 H_2 (或“ C_3H_6 和 CO ”等)。

例 12 $\text{P}_4(\text{s}, \text{白磷}) = 4\text{P}(\text{s}, \text{红磷})$; $\Delta H = -29.2\text{kJ/mol}$; 红磷: 低。

解析: 依题意求: $\text{P}_4(\text{s}, \text{白磷}) = 4\text{P}(\text{s}, \text{红磷})$; $\Delta H = ?$ 可设计如下反应过程: $\text{P}_4(\text{s}, \text{白磷}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) \rightarrow \text{P}(\text{s}, \text{红磷})$; 据盖斯定律有 $\Delta H = \Delta H_1 + (-4\Delta H_2) = -2983.2 + 4 \times 738.5 = -29.2\text{kJ/mol}$, 即 $\text{P}_4(\text{s}, \text{白磷}) = 4\text{P}(\text{s}, \text{红磷})$; $\Delta H = -29.2\text{kJ/mol}$ 。白磷转化为红磷是放热反应, 稳定性比红磷低(能量越低越稳定)。

二、好题新题精选

1. D。 解析：根据电子得失守恒列式计算。

2. A。 解析：NO₂与O₂生成硝酸，硝酸与C反应生成NO₂，因此，总反应中，发生得失电子的只有C和O₂，1mol C失去4mol电子，1mol O₂得到4mol电子，有n(CO₂)=n(O₂)×4/4=0.5mol。但需注意C不与稀硝酸反应，因此，实际产生的CO₂的量小于0.5mol。

3. C。 解析：选项A：pH=7，c(H⁺)=c(OH⁻)，根据电荷守恒，c(Na⁺)=c(CH₃COO⁻)，错误；选项B：由物料守恒得c(K⁺)=c(S²⁻)+c(HS⁻)+c(H₂S)，错误；选项D：醋酸溶液消耗NaOH的物质的量大，错误。

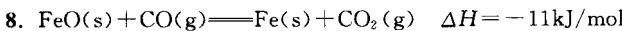
4. A。 解析：根据电荷守恒，溶液中的三种阳离子浓度均为2mol/L，根据SO₄²⁻反应前后的量不变，溶液中已有铁元素0.4mol，所以只需再加0.2mol Fe。

5. A。 解析：得到沉淀最多时，得到NaCl溶液。根据n(Na⁺)=n(Cl⁻)，而n(Na⁺)=n(NaOH)、n(Cl⁻)=n(HCl)，因此n(NaOH)=n(HCl)，上述盐酸的浓度为1.00mol/L。

6. B。 解法一：N₂O₄→2NO₂，将N₂O₄换算成NO₂，则NO₂总的物质的量为(4.48L+0.336L×2)÷22.4L·mol⁻¹=0.23mol。设合金中含铜x mol，镁y mol，则有64x+24y=4.6，根据氧化还原反应中得失电子守恒得：2(x+y)=0.23×1，解之得x=0.046mol，y=0.069mol。生成Cu(OH)₂0.046mol，Mg(OH)₂0.069mol，其质量之和0.046mol×98g·mol⁻¹+0.069mol×58g·mol⁻¹=8.51g

解法二：因为放出NO₂气体共0.23mol，根据得失电子守恒可知Cu和Mg物质的量之和为0.115mol，生成氢氧化物增重为OH⁻：2×0.115mol，OH⁻质量为2×0.115mol×17g/mol=3.91g，其氢氧化物总质量为4.6g+3.91g=8.51g。

7. B。 解析：Cu-2OH⁻-2e⁻，Mg-2OH⁻-2e⁻，即失去电子的物质的量等于反应的OH⁻的物质的量，n(OH⁻)=n(e⁻)=0.4×1+0.03×2=0.46mol，m(OH⁻)=0.46×17=7.82g，所以x=17.02-7.82=9.20g。



9. (1) NH₄Cl；(2) ②；违反电荷守恒原理 (3) 小于

(4) ③或④；NH₄Cl、NH₃·H₂O或NH₄Cl、HCl

10. (1) 9.9×10⁻⁷；1×10⁻⁸ (2) ① NaA或NaA和NaOH；② HA和NaA；③ NaA和NaOH

11. 解析 解法一：要求x的值，实际上就是求尾气中NO和NO₂的物质的量之比。

假设原有1mol NO，有a mol NO₂。

由反应②可知：反应②消耗1mol NO₂，生成2mol NaNO₂；

由反应①可知：反应①有(a-1)mol NO₂参加反应，生成NaNO₃、NaNO₂各 $\frac{a-1}{2}$ mol。

由题意可得：1:a = $\frac{a-1}{2} : (\frac{a-1}{2} + 2)$

解得 a=3 x=1.75

解法二：由题意可知，气体全部被吸收，NO₂的物质的量肯定不少于NO的物质的量。NO和NO₂的物质的量是存在着两个化学方程式所包含的某种关系的。如果将NO和NO₂作为一个整体来计算NO_x中x的值，计算就会更直接、简单。

N原子守恒：n(NO)+n(NO₂)=n(NaNO₂)+n(NaNO₃)

因为2>x>1，所以n(NO):n(NO₂)=(2-x):(x-1)=n(NaNO₃):n(NaNO₂)

可得总反应式：NO_x+NaOH → (2-x)NaNO₃+(x-1)NaNO₂+0.5H₂O

根据O原子守恒，可得：x+1=3(2-x)+2(x-1)+0.5

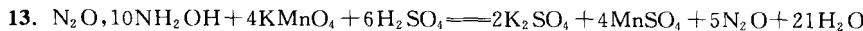
解得：x=1.75

12. 恰好使混合物完全溶解，说明反应后既没有固体，也没有盐酸。放出标准状况下224mL气体，说明有0.01mol的Fe与盐酸反应。向所得的溶液中加入硫氰化钾，无血红色出现，说明溶液中不存在Fe³⁺，

即只有 Fe^{2+} , 即 Fe^{3+} 全部与 Fe 反应, 最终产物为 FeCl_2 , 根据元素守恒可知铁元素总的物质的量为 0.05mol , 混合物中铁元素的质量 $= 0.05 \times 56 = 2.8\text{g}$ 。

至于混合物中的氧元素, 全部和氢离子结合生成了水, 生成氢气消耗了氢, 所以与氧结合的氢离子的物质的量 $= 0.1 - 0.02 = 0.08\text{mol}$, 由两个氢原子一个氧原子结合生成水, 可知混合物中氧元素的物质的量 $n(\text{O}) = 0.04\text{mol}$, $m(\text{混合物}) = m(\text{Fe}) + m(\text{O}) = 0.05 \times 56 + 0.04 \times 16 = 3.44\text{g}$ 。

$$\text{Fe}\% = \frac{0.05 \times 56}{0.05 \times 56 + 0.04 \times 16} \times 100\% = 81.40\%$$



解析: 对草酸与高锰酸钾的反应, 由电子得失守恒列式为:

$$c(\text{KMnO}_4) \times 0.02480 \times 5 = 0.025 \times 0.050 \times 2, c(\text{KMnO}_4) = 0.02016\text{mol/L}$$

对羟胺的反应, 羟胺失去的电子数等于高锰酸钾得到的电子数。列式为:

$$25.00 \times 10^{-3} \times 0.0494 \times [x - (-1)] = 0.02016 \times 0.02465 \times 5$$

解之 $x = 1$, 所以产物是 N_2O 。

14. (1) 0.448 (2) $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(3)	化学式	H_2O	O_2	
	物质的量(mol)	0.005	0.0175	

(4) Na_2CO_3 (5) 6.09

解析: 本题已知条件较少, 用一般的关系式法解题会非常困难, 而用守恒法则异常简便。首先, 3.94g 沉淀为 0.02mol BaCO_3 , 说明反应后的一半固体中含有 $\text{Na}_2\text{CO}_3 0.02\text{mol}$, 由元素守恒, (1) 小题中, 产生的 CO_2 为 0.02mol , 0.448L 。(2) 小题, $275 - 175 = 100\text{mL}$ 盐酸恰好与 0.02mol NaHCO_3 反应生成 0.02mol CO_2 , 故 HCl 的物质的量浓度为 0.2mol/L 。

固体溶于水后无气体放出, 而恰好开始放出 CO_2 气体时消耗的盐酸为 $175\text{mL} > 100\text{mL}$, 因此, 固体中必有 NaOH , 其物质的量为 $(175 - 100) \times 0.2 / 1000 = 0.015\text{mol}$ (注意为一半固体), (4) 小题的答案为 Na_2CO_3 、 NaOH 。剩余固体中有 NaOH , 说明没有 CO_2 气体溢出, 因此, 由 C 元素守恒, 原固体中 $n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.02 \times 2 = 0.04\text{mol}$, 由 Na 元素守恒, 知原固体中 $n(\text{Na}_2\text{O}_2) = (0.03 + 0.04 \times 2 - 0.04) / 2 = 0.035\text{mol}$ 。计算得 $x = 6.09$, 此为(5)小题答案。 0.04mol NaHCO_3 与 0.035mol Na_2O_2 共热, 最后剩余的固体为 0.04mol Na_2CO_3 和 0.03mol NaOH , 由 H 元素守恒, 放出的 $n(\text{H}_2\text{O}) = (0.04 - 0.03) / 2 = 0.005\text{mol}$, 由 O 元素守恒, 放出的 $n(\text{O}_2) = (0.04 \times 3 + 0.035 \times 2 - 0.04 \times 3 - 0.03 - 0.005) / 2 = 0.0175\text{mol}$ 。

15. $n(\text{SO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 4$ 解析: 用守恒法较为简便。 Zn 与浓硫酸反应生成 SO_2 , 与稀硫酸反应生成 H_2 , 每产生 1mol 气体, 化合价均降 2 价, 根据化合价升降守恒, 而 1mol Zn 反应时升 2 价, 因此, 反应消耗的 Zn 为 1.5mol 。最终溶液中的 ZnSO_4 为 1.5mol 。稀释后, H_2SO_4 的物质的量为 $0.1 \times 1 / 2 = 0.05\text{mol}$, 因此, 由 S 元素守恒, 产生的 SO_2 的物质的量为 $18.5 \times 0.1 - 1.5 - 0.05 = 0.3\text{mol}$, 生成的 H_2 为 $1.5 - 0.3 = 1.2\text{mol}$ 。

第 2 讲 微粒观

一、即时训练

例 1 C. 解析: ① 9g 甲烷的物质的量是 $9 / 16\text{mol}$, 不是 0.5mol , 错误; ③ Cu 与 S 反应生成 Cu_2S 时失去 N_A 个电子, 错误; ⑤ 标准状况时二氯甲烷是液态, 错误; ⑥ 氦气是单原子分子, 1mol 氦气分子含有的核外电子数为 $2N_A$, 错误。

例 2 B. 解析: 质子数 = 电子数 = 90, 中子数 = $234 - 90 = 144$ 。

例3 B。 解析：A项： $\text{Na}_2^{18}\text{O}_2$ 与水的反应中， $\text{Na}_2^{18}\text{O}_2$ 既是氧化剂，又是还原剂，故气体产物是 $^{18}\text{O}_2$ ，错误；C项： NH_4^+ 水解时结合水电离出来的 O^2H^- ，生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{HO}$ ，错误；D项：HCl在反应中体现还原性和酸性， ^{37}Cl 反应后一部分到 Cl_2 中，一部分到 KCl 中，错误。

例4 BC。 解析：因溶液显强碱性，排除 HCO_3^- 离子的存在。由②判断存在的离子是 CO_3^{2-} ，一定没有 SO_3^{2-} ；由②③判断存在的离子是 SO_4^{2-} ；由④不能判断一定存在 Cl^- ，因为在②中加入了盐酸。

例5 B。 解析：A项：酸性条件下不可能生成 OH^- ，错误；C项： NH_4HSO_4 过量， H^+ 比 NH_4^+ 优先与 OH^- 反应，错误；D项：因 Fe^{3+} 与 I^- 能发生氧化还原反应，错误。

二、好题新题精选

1. D. 解析：252只代表是铜元素中某同位素的质量数，而不是铜元素的相对原子质量。

2. C. 解析：选项A中的B、选项B中的H不足8电子，选项D中的P有10个电子，只有选项C符合题意。

3. A. 解析：B项：一个 N_{60} 分子中含N—N键90个，故14g N_{60} 中含N—N键 1.5N_A 个，错误；C项：庚烷在标准状况下是液态，错误；D项：铁常温下在浓硫酸中会钝化，错误。

4. C. 解析：选项C是酸性环境，四种离子可以大量共存，正确。

5. A. 解析：加入盐酸有黄色沉淀，沉淀是S，所以可能存在 S^{2-} 、 NO_3^- 或 S^{2-} 、 SO_3^{2-} ，焰色反应呈黄色说明含有 Na^+ ，有 S^{2-} 说明一定没有 Ag^+ 、 Al^{3+} 。

6. C. 解析：选项A中酸性环境下 NO_3^- 会氧化 Fe^{2+} ；选项B中 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 会生成沉淀；选项D中 Cu^{2+} 与 S^{2-} 会生成沉淀。

7. C. 解析：A项中 K_3C_{60} 中有离子键和非极性键；B项中含有离子键数目应为 $3 \times 6.02 \times 10^{23}$ ；D项中物质的化学式不能简化。

8. (1) NaOH溶液、pH试纸、玻璃棒；(2)向已褪色的溶液中滴加NaOH溶液到 $\text{pH} > 8.0$ ；(3)滴加NaOH溶液后若溶液恢复红色说明推测②正确，如溶液仍为无色，说明推测①正确。

9. (1)为了使制得的“人工海水”中含有钠离子、镁离子、氯离子、硫酸根离子，因此可以选择硫酸钠和氯化镁或者是氯化钠和硫酸镁，若配制最简单、最便宜的“人工海水”，使该“人工海水”中的钠元素、镁元素的含量和海水基本相同，制取1kg这样的人工海水，则：若选择硫酸钠和氯化镁，需花费：

$$\text{硫酸钠：} 10.76 \times \frac{142}{46} \times \frac{7}{500} = 0.47 \text{ 元，氯化镁：} 1.29 \times \frac{95}{24} \times \frac{8}{500} = 0.08 \text{ 元，}$$

共花费： $0.47 + 0.08 = 0.55$ 元

若选择氯化钠和硫酸镁，需花费：

$$\text{氯化钠：} 10.76 \times \frac{58.5}{23} \times \frac{4}{500} = 0.22 \text{ 元，硫酸镁：} 1.29 \times \frac{120}{24} \times \frac{12}{500} = 0.15 \text{ 元，}$$

共花费： $0.22 + 0.15 = 0.37$ 元

因此答案为：氯化钠和硫酸镁。

$$(2) \text{需要 NaCl 成本：} 1000 \times 10.76 \times \frac{58.5}{23} \times \frac{4}{500} = 220 \text{ 元。}$$

$$\text{需要 MgSO}_4 \text{ 成本：} 1000 \times 1.29 \times \frac{120}{24} \times \frac{12}{500} = 150 \text{ 元。}$$

10. A. SiCl_4 ；B. SiHCl_3 ；C. SiH_2Cl_2 ；D. SiH_3Cl ；E. SiH_4 ；F. Si_2Cl_6

解析：要点之一：标准状况下D的密度数据 $2.969 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ ，D的摩尔质量为 $2.969 \times 22.4 = 66.5 \text{ g/mol}$ ， 1 mol D 中含X 28g，Y 35.5g，剩余3g为氢。推测其分子式为 SiH_3Cl ($\text{N}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 为液态)。

要点之二：据要点之一，推定E为氢化物，设其分子式为 XH_n ，X的相对原子质量为a，则： $\frac{0.8743}{a} = \frac{0.1257}{1} = 1 : n$ ， $a = 7n$ ，经讨论，当 $n=4$ ， $a=28$ 时符合题意。因此X为Si。

要点之三：据要点一与要点二可立即假设D为 SiH_3Y 。

设 Y 的相对原子质量为 b , 据 $\frac{0.4211}{28} : \frac{0.5338}{b} = 1 : 1$ 得 $b = 35.5$, 故 Y 是 Cl。

要点之四: 由 F 中 X、Y 的质量分数, 可求得其最简式为 SiCl_3 , 从价态不难得出 F 的分子式为 Si_2Cl_6 。

第3讲 比较思想

一、即时训练

例 1 B。 解析: W、X、Y、Z 在同周期中从左到右排列, 原子最外层电子数逐渐增大, 金属性逐渐减弱, 非金属性逐渐增强, 但因为这四种元素未确定都是金属元素或非金属元素, 所以无法比较单质的活泼性和氧化能力, A、C 两项错误, B 项正确。因 O、F 元素不呈现 +6、+7 价, 因此 D 选项不一定正确。

例 2 B。 解析: X、Y、Z 原子序数之和为 36, 平均为 12, Z 在 X、Y 的上一周期, 推测 X 为 Na, Z 为 O, 则 Y 原子序数为 17, 即为 Cl。第三周期中 Na 的金属性最强, A 项正确; 原子半径 $\text{Na} > \text{Cl}$, 离子半径 $\text{Na}^+ < \text{O}^{2-}$, B 项错误; 第ⅥA 族中氧的非金属性最强, 其氢化物稳定性最高, C 项正确; 第三周期中 Cl 的非金属性最强, 最高价含氧酸的酸性最强, D 项正确。

例 3 D。 解析: A 项: 熔点大小次序应为: $\text{SiO}_2 > \text{KCl} > \text{CO}_2$, 错误; B 项: 水溶性次序应为: $\text{HCl} > \text{SO}_2 > \text{H}_2\text{S}$; C 项: 同系物之间摩尔质量越大, 沸点越高, 错误; D 项: 非金属性 $\text{F} > \text{O} > \text{N}$, 正确。

例 4 D。 解析: D 选项中由于 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 有强氧化性, 发生的是氧化还原反应, 而不是复分解反应, 因此无法比较亚硫酸和 HClO 的酸性强弱。

例 5 (1) 放热 (2) H:X: (3) HF、HCl、HBr、HI

(4) 卤素原子的最外层电子数均为 7 个

(5) 同一主族元素从上到下原子核外电子层数依次增多

(6) a、d

解析: (1) 由表中数据可知, 温度越高平衡常数越小, 这说明升高温度平衡向逆反应方向移动, 所以 HX 的生成反应是放热反应;

(2) HX 属于共价化合物, 因此 HX 的电子式是 $\text{H}:\text{X}:;$

(3) F、Cl、Br、I 属于ⅦA, 同主族元素自上而下随着核电荷数的增大, 原子核外电子层数逐渐增多, 导致原子半径逐渐增大, 因此原子核对最外层电子的吸引力逐渐减弱, 从而导致非金属性逐渐减弱, 即这四种元素得到电子的能力逐渐减弱, 所以 $\text{H}-\text{F}$ 键的极性最强, $\text{H}-\text{I}$ 的极性最弱, 因此 HX 共价键的极性由强到弱的顺序是 $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$;

(4) 卤素原子的最外层电子数均为 7 个, 在反应中均易得到一个电子而达到 8 电子的稳定结构。而 H 原子最外层只有一个电子, 在反应中也想得到一个电子而得到 2 电子的稳定结构, 因此卤素单质与氢气化合时易通过一对共用电子对形成化合物 HX ;

(5) 同(3)

(6) K 值越大, 说明反应的正向程度越大, 即转化率越高, a 正确; 反应的正向程度越小, 说明生成物越不稳定, 越易分解, 因此选项 d 正确; 而选项 c、b 与 K 的大小无直接联系。

例 6 (1) B (2) $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 否

解析: (1) 因为 Pb^+ 、 Ag^+ 的硫化物 K_{sp} 最小, 沉淀效果最好, 所以选择投入 Na_2S ;

$$(2) c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{K_{sp}[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{c(\text{OH}^-)^2} = \frac{1.2 \times 10^{-15}}{(1.0 \times 10^{-6})^2} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

因 $c(\text{Pb}^{2+}) > 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故不符合排放标准。

二、好题新题精选

1. B。 解析: W 是 Cl, X 是 F, Y 是 Al, Z 是 Na。

2. AD。 解析: 在中学化学中只有氨气的水溶液才显碱性, 因为短周期元素甲、乙、丙、丁的原子序数

依次增大,所以甲是 H,乙是 N;甲和丙同主族,因此丙只能是 Na,这说明丁属于第三周期,根据丁原子最外层电子数与电子层数相等,所以丁是 Al。同周期元素自左向右原子半径逐渐减小,金属性逐渐减弱,所以选项 A 正确,选项 B 不正确,还原性应该是 $\text{Na} > \text{Al} > \text{H}$;Na 属于活泼金属,其氧化物 Na_2O 属于离子化合物,选项 C 不正确;乙、丙、丁的最高价氧化物对应的水化物分别为 HNO_3 (强酸)、 NaOH (强碱)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (两性氢氧化物),因此选项 D 也是正确的。

3. B. 解析: ^{137}Cs 和 ^{133}Cs 的质子数相同,137 和 133 表示二者的质量数,因此 A 项不正确;同周期元素(除 0 族元素外)从左到右原子半径逐渐减小,B 项正确;同主族元素从上到下非金属性逐渐减弱,因此第 VIIA 元素从上到下,其氢化物的稳定性逐渐减弱,C 项不正确;同主族元素从上到下,单质的熔点有的逐渐降低,例如 IA,而有的逐渐升高,例如 VIIA,所以选项 D 不正确。

4. BC. 解析: A 项与分子间作用力有关,错误;D 项与离子键有关,错误。

5. B. 解析: ① 因非金属性 $\text{F} > \text{O} > \text{S}$,故错误;③ 因非金属性 $\text{P} < \text{S} < \text{Cl}$,故错误。

6. A. 解析: 比较平衡常数,A 项中 pH 关系应为 $\text{pH}(\text{Na}_2\text{CO}_3) > \text{pH}(\text{NaCN}) > \text{pH}(\text{CH}_3\text{COONa})$ 。

7. D. A 项明显错误,因为阳离子浓度都大于阴离子浓度,电荷不守恒;D 项是电荷守恒,明显正确。 NaA 的水解是微弱的,故 $c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-)$,B 项错;C 项的等式不符合任何一个守恒关系,是错误的。

8. AC. 选项 B 中浓度关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,故错误;选项 D 中根据电荷守恒, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$,故错误。

9. B. ①首先反应生成 CH_3COOH 与 NaCl 。然后根据电离和水解平衡移动情况进行比较。

10. C. 解析: 根据反应热数据能推测反应能否进行,而无法判断反应速率大小,C 项错误。

11. B. 解析: 从浓度对反应速率的影响角度分析实验现象。

12. 0, 1.0, III

13. ① 0.32 ② 甲苯硝化主要得到对硝基甲苯和邻硝基甲苯 ③ 在硝化产物中对硝基甲苯比例提高 催化剂用量少且能循环使用

解析: ① 从题给数据分析,当催化剂与甲苯的比例为 0.32 时,总产率最高且对硝基甲苯的含量最高
② 从题给数据可以看出,无论以何种比例反应,产物中的主要成分主要是对硝基甲苯和邻硝基甲苯;
③ 用 NaHSO_4 做催化剂的优点是在硝化物中对硝基甲苯的比例提高、同时催化剂能循环使用。

第 4 讲 类比思想

一、即时训练

例 1 D. 解析: 题目中已有信息提示:此元素为“类硅”元素,A、B 两个选项可以类比硅的性质,硅不与水反应, SiO_2 可被碳还原;C、D 两个选项可以利用元素周期律知识,可以认为此种“类硅”元素与硅同主族, Si 在第三周期,“类硅”元素在第四周期,根据主族元素的相似性和递变性,不难判断出 D 选项是错误的。

例 2 (1) IF_2^- , IO_3^- (2) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, B_2F_4

例 3 这两种物体都属于离子晶体,晶体中点阵格点被阳离子和阴离子占据,两种阳离子 H_3O^+ 和 NH_4^+ 是等电子体,占据空间相当,所以两种物质在结构和体积上具有相似性。

例 4 AC. 解析: Be 与 Al 处于对角线,性质相似, BeCl_2 类比 AlCl_3 ,易水解,属于共价化合物;
 Na_2BeO_2 类比 NaAlO_2 ; $\text{Be}(\text{OH})_2$ 类比 $\text{Al}(\text{OH})_3$,属于两性氢氧化物。

例 5 (1) $\text{I}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{IOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OI}^-$

(2) ① $\text{IOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaOI} + \text{H}_2\text{O}$ ② $\text{IOH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{ICl} + \text{H}_2\text{O}$

解析: 已知 IOH 是两性化合物,可与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 属于同类物质,其性质类比 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

例 6 AC。

例 7 (1) $\text{PCl}_5 + 2\text{ROH} \rightleftharpoons \text{POCl}_3 + 2\text{RCl} + \text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{PCl}_5 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{POCl}_3 + 2\text{CH}_3\text{COCl} + \text{H}_2\text{O}$



解析：分析 PCl_5 不完全与水反应方程式得到 H 结合 Cl, -OH 结合 P, 因此 ROH 拆分为 R- 和 -OH, CH_3COOH 拆分为 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 和 -OH, NH_3 拆分为 H- 和 -NH₂。采用类比的方法得到反应的产物, 写出方程式。

例 8 (1) 31.6, 36.8, 42.1 (2) 1.58×10^{24} (3) 58.95L/mol (4) 42.1g

解析：采用新的标准时, 改变的是相对量的值, 而物质的固有属性(如密度、原子真实质量)没有改变, 各概念的定义也没有改变, 如 1mol 物质仍含有 N_A 个微粒, 改变的只是 N_A 的具体数值。

(1) 按新标准可知 F 的相对原子质量为 50, 推知 C、N、O 的相对原子质量分别为 31.6, 36.8, 42.1; (2) 50g 氟原子所含氟原子的物质的量定为 1mol, 由于一个 F 原子的真实质量不变, 所以 N_A 变为原来的 $50/19$ 倍, $N_A = 1.58 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$; (3) 1mol 气体的质量变为原标准的 $50/19$ 倍, 而气体的密度不变, 所以 $V_m = 22.4 \times 50/19 = 58.95 \text{ L/mol}$; (4) 1mol 氢气发生反应的氧气为 0.5mol, $m(\text{O}_2) = 0.5 \times 32 \times 50/19 = 42.1 \text{ g}$ 。

例 9 CD。解析：由水的离子积可知, 其大小只与温度有关, $K = c(\text{NH}_2^-) \cdot c(\text{NH}_4^+) = 1 \times 10^{-30}$ 。由钠与水反应可推知, $2\text{Na} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ 。

二、好题新题精选

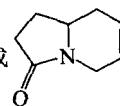
1. BD。解析: $c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{NH}_2^-)$ 为一常数, 纯液氨中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_2^-)$ 。

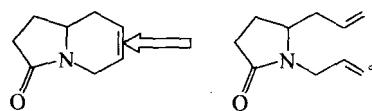
2. D。解析: HN_3 与 NH_3 反应生成铵盐, 是离子化合物。

3. A。解析: 因纯硫酸导电性强于纯水, 所以 $K > K_w$ 。

4. C。解析: 运用类比思维分析解题。

5. A。

解析: 复分解反应对于学生并不陌生, 但中学阶段学的复分解反应一般发生在无机物之间, 本题为有机物之间的复分解反应, 两者之间形式上是相同的, 均匀“AB+CD=AD+CB”, 分析信息知, 含有碳碳双键的两种烯烃, 双键断裂, 两侧的基团再重新组合成新烯烃, 若经复分解生成 , 则可进行逆

推: 

6. D。解析: 加入还原剂 KI 将它们还原为 I_2 。

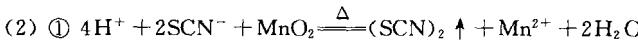
7. BD。解析: 这些碳化物与水的反应中各元素的化合价不变。所以选项 B 和 D 反应都生成 CH_4 。

8. A。解析: K_2CS_3 可看作用 S 替代 K_2CO_3 中的 O 原子。

9. CD。解析: 丁硫醇在空气中燃烧生成二氧化碳、二氧化硫和水, C 项错; 由于 S 的非金属性小于 O, S-H 键能小于 H-O, 所以乙硫醇中的 S-H 更易断裂, 在水中更易电离出 H^+ , D 项错。

10. B。解析: PCl_5 的水解产物是 HCl 和 $\text{P}(\text{OH})_3$, B 项错误。

11. (1) ① 氧氯; ② HSCN ; ③ KOCN 。

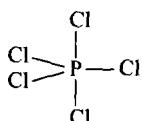


12. (1) COBH_3 (2) $\text{COBH}_3 + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaCO}_2\text{BH}_3$

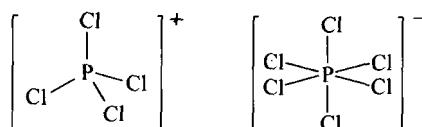
解析: COBH_3 与 CO_2 属于等电子体。

13. (1) PCl_5 (三角双锥) (2) $2\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_4^+ + \text{PCl}_6^-$ (3) $\text{PBr}_5 \rightleftharpoons \text{PBr}_4^+ + \text{Br}^-$

解析: (1) $M = 9.5 \times 22.4 = 208.3 \text{ g/mol}$, 因 PCl_5 相对分子质量 $31.0 + 35.5 \times 5 = 208.5$, 蒸气组成为 PCl_5 , 呈三角双锥体。分子无极性, 有两种键长。



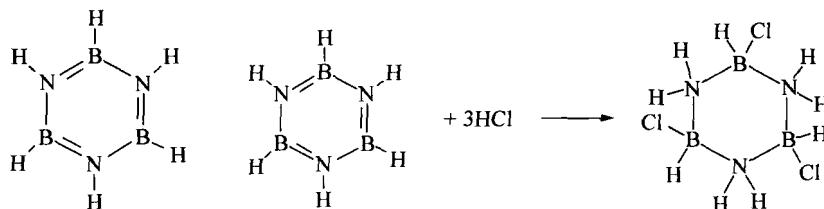
(2) PCl_5 发生自偶电离, $2\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_4^+ + \text{PCl}_6^-$



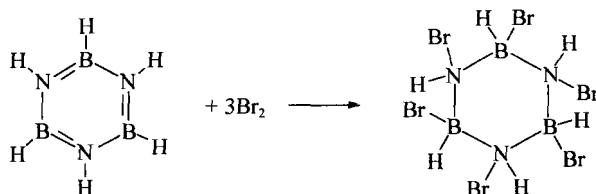
注: 含 PCl_4^+ 和 PCl_6^- 两种离子, 前者为四面体, 后者为八面体, 因此前者只有一种键长, 后者也只有一种键长, 加起来有两种键长。

(3) $\text{PBr}_5 \rightleftharpoons \text{PBr}_4^+ + \text{Br}^-$, PBr_4^+ 结构同 PCl_4^+

14. 解析: (1) 无机苯与苯属于等电子体, 因此性质和分子结构相似。所以无机苯的结构为:



(2) 无机苯也能发生加成反应, 但因 B-N 键中 N 电负性大, N 呈负价, 所以与 HCl 加成时 H 加到 N 原子上, Cl 加到 B 上。



第 5 讲 数形结合思想

一、即时训练

例 1 (1) 1.8g, 0.6675g, 0.95g (2) 90mL

解析: (1) 由图可知, 当向所得溶液中加入 10mL 盐酸时, 沉淀质量不变, 说明混合物中 NaOH 过量, 0.58g 沉淀是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。由镁原子守恒可知: $n(\text{MgCl}_2) = n[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 0.58\text{g} \div 58\text{g/mol} = 0.01\text{mol}$, $m(\text{MgCl}_2) = 0.95\text{g}$ 。

从 10mL 开始到沉淀最大值时反应的离子方程式为: $\text{AlO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$, 消耗盐酸的体积为 10mL, 由铝原子守恒可知: $n(\text{AlCl}_3) = n(\text{AlO}_2^-) = n(\text{H}^+) = 0.01\text{mol} \times 0.5\text{mol/L} = 0.005\text{mol}$, $m(\text{AlCl}_3) = 0.6675\text{g}$ 。

沉淀量最大处, 溶液中的溶质只有 NaCl, 由钠、氯原子守恒可知: $n(\text{NaOH}) = n(\text{Cl}^-) = n(\text{HCl}) + 2n(\text{MgCl}_2) + 3n(\text{AlCl}_3) = 0.02\text{L} \times 0.5\text{mol/L} + 2 \times 0.01\text{mol} + 3 \times 0.005\text{mol} = 0.045\text{mol}$, 故 $m(\text{NaOH}) = 0.045\text{mol} \times 40\text{g/mol} = 1.8\text{g}$ 。

(2) P 点时溶液中的溶质为 NaCl 、 MgCl_2 、 AlCl_3 , 整个过程前后 MgCl_2 、 AlCl_3 的量不变, 可看作加入的盐酸中和了原混合物中的 NaOH, 故有 $V(\text{HCl}) = 0.045\text{mol} \div 0.5\text{mol/L} = 0.09\text{L} = 90\text{mL}$ 。

例 2 C。解析: 由 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow$, $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 故 $n(\text{Al}^{3+}) = (9 - 8) \times 2 = 2\text{mol}$, 根据图象可知生成 8mol 气体, 其中 4mol 为 O_2 (消耗 8mol Na_2O_2), 故

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_3) = 4 \text{ mol}, n(\text{Mg}^{2+}) = \frac{8 \text{ mol} \times 2 - 2 \text{ mol} \times 3 - 4 \text{ mol}}{2} = 3 \text{ mol}.$$

例 3 D。 解析：温度高反应速率就快，到达平衡的时间就短，由图象可看出曲线 b 首先到达平衡，所以曲线 b 表示的是 20℃ 时的 Y-t 曲线，A 项不正确；根据图象温度越高 CH_3COCH_3 转化的越少，说明升高温度平衡向逆反应方向进行，即正方应是放热反应，C 项不正确；当反应进行到 20min 时，从图象中可以看出 b 曲线对应的转化分数高于 a 曲线对应的转化分数，这说明 b 曲线即 20℃ 时对应的反应速率快，所以 $\frac{v(0^\circ\text{C})}{v(20^\circ\text{C})} < 1$ ，B 项不正确；根据图象可以看出当反应进行到 66min 时 a、b 曲线对应的转化分数均相同，都是 0.113，这说明此时生成的 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ 一样多，所以从 $Y=0$ 到 $Y=0.113$ ， $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ 的 $\frac{\Delta n(0^\circ\text{C})}{\Delta n(20^\circ\text{C})} = 1$ ，即选项 D 正确。

例 4 B。 解析：6min 时反应达到平衡，但没有停止，A 项错误；X 浓度减小了 0.85mol/L，转化率为 85%，B 项正确； $\Delta H < 0$ ，放热反应，温度升高，平衡逆移，X 的转化率减小，C 项错误；降低温度，平衡正移，即 $V_{\text{正}} > V_{\text{逆}}$ ，所以逆反应减小的倍数大，D 项错误。

例 5 (1) 15—20min 范围内甲酸甲酯的减少量为 0.045mol；甲酸甲酯的平均反应速率为 $0.009 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2) 反应速率随着反应的进行，先逐渐增大再逐渐减小，后不变；原因：随着反应的不断进行，刚开始甲酸甲酯的浓度大，所以反应速率较大，后随着反应进行，甲酸甲酯的物质的量浓度不断减少，反应速率不断减慢，所以转化率增大的程度逐渐减小，当反应达到平衡后，转化率不变。

(3) 1/7

(4) 作图要点：因为 $T_2 > T_1$ ，温度越高，平衡向正反应方向移动，甲酸甲酯的转化率增大， T_2 达到平衡时的平台要高于 T_1 ；另外温度越高，越快达到平衡，所以 T_2 达到平衡的时间要小于 T_1 。

解析：(1) 15min 时，甲酸甲酯的转化率为 6.7%，所以 15min 时，甲酸甲酯的物质的量为 $1 - 1.00 \text{ mol} \times 6.7\% = 0.933 \text{ mol}$ ；20min 时，甲酸甲酯的转化率为 11.2%，所以 20min 时，甲酸甲酯的物质的量为 $1 - 1.00 \text{ mol} \times 11.2\% = 0.888 \text{ mol}$ ，所以 15 至 20min 甲酸甲酯的减少量为 $0.933 \text{ mol} - 0.888 \text{ mol} = 0.045 \text{ mol}$ ，则甲酸甲酯的平均速率 $= 0.045 \text{ mol} / 5 \text{ min} = 0.009 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

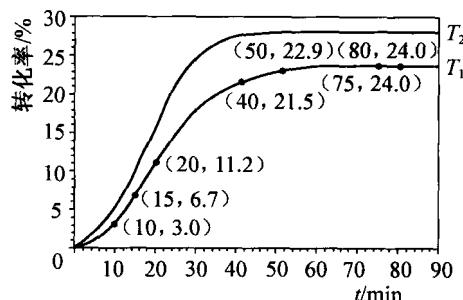
(2) 从题给数据不难看出，平均速率的变化随转化率的增大先增大再减小，后保持不变。因为反应开始甲酸甲酯的浓度大，所以反应速率较大，后随着反应进行甲酸甲酯的浓度减小，反应速率减小，当达到平衡时，反应速率几乎不变。

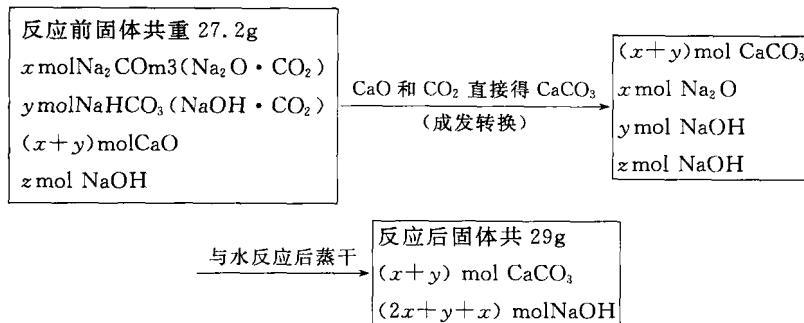
(3) 由图象与表格可知，在 75min 时达到平衡，甲酸甲酯的转化率为 24%，所以甲酸甲酯转化的物质的量为 $1.00 \times 24\% = 0.24 \text{ mol}$ ，结合方程式可计算得平衡时，甲酸甲酯物质的量 $= 0.76 \text{ mol}$ ，水的物质的量 1.75 mol ，甲酸的物质的量 $= 0.25 \text{ mol}$ ，甲醇的物质的量 $= 0.76 \text{ mol}$ 。

所以 $K = (0.76 \times 0.25) / (1.75 \times 0.76) = 1/7$ 。

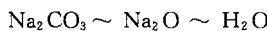
(4) 因为升高温度，反应速率增大，达到平衡所需时间减少，所以绘图时要注意 T_2 达到平衡的时间要小于 T_1 ，又该反应是吸热反应，升高温度平衡向正反应方向移动，甲酸甲酯的转化率增大，所以绘图时要注意 T_2 达到平衡时的平台要高于 T_1 。

例 6 0.1mol 解析：由题意可知， Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的物质的量之和必等于 CaO 物质的量，也等于产物中 CaCO_3 的物质的量，最后得到的固体是 CaCO_3 和 NaOH 的混合物，其关系可表示为：





由图可见，固体由 27.2g 增重到 29g，是由于 $x \text{ mol Na}_2\text{O}$ 结合 $29g - 27.2g = 1.8g$ 水，并得到 $2x \text{ mol NaOH}$ ，而 $x \text{ mol Na}_2\text{O}$ 由 $x \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$ 得到。根据



1mol

18g

$x \text{ mol}$

1.8g

解得： $x = 0.1 \text{ mol}$

二、好题新题精选

1. D。 解析：方法 1：元素守恒法： AlCl_3 溶液加入 NaOH 后，生成 NaAlO_2 ，还有过量的 NaOH 。加入 HCl 后，产物为 AlCl_3 和 NaCl ，没有过量的任何物质，所以根据 NaCl 的组成成分可知， NaCl 中的 Na^+ 来自 NaOH ， Cl^- 来自 HCl ，它们保持相等。 $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$ ， $1\text{mol/L} \times V\text{mL} = 1\text{mol/L} \times 50\text{mL}$ ； $V = 50\text{mL}$ 。

方法 2：根据图象，前 10mL HCl 相当于中和过量的 NaOH ，而 NaOH 在与 AlCl_3 反应时，消耗的物质的量可通过反应 $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 来求出： $n(\text{OH}^-) = 0.1\text{L} \times 0.1\text{mol/L} \times 4 = 0.04\text{mol}$ ，这步反应消耗 NaOH 的体积为： $V = 0.04\text{L} = 40\text{mL}$ 。因此共消耗 $V(\text{NaOH}) = 10\text{mL} + 40\text{mL} = 50\text{mL}$ 。

2. C。 解析：根据“先拐先平数值大”的原则，选项 A、B 正确；根据升高温度，平衡向吸热反应方向移动（即逆反应方向移动），可确定 A、B 正确；根据使用催化剂只能改变化学反应速率，缩短达到平衡的时间，但对化学平衡的移动无影响，所以选项 D 正确。

3. B。 解析：Fe 在 Cl_2 中燃烧的产物与 Fe 和 Cl_2 的用量无关，其产物只有 FeCl_3 。

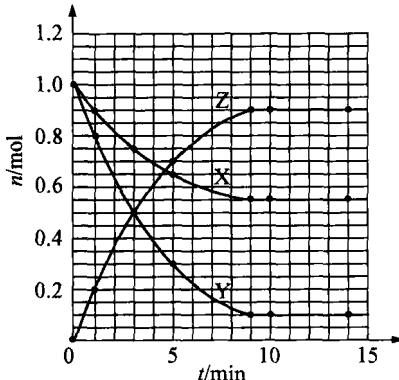
4. C。

5. BD。 解析：本题在讨论时要注意三点，一是注意题给反应物 A 是固体，二是图象中给出的纵坐标是用 v 逆来表示的。在观察速率—时间图象时要关注：① 变化点与原来的线是否相连，若点相连说明是改变的条件是浓度；② 变化趋势是增大还是减小；③ 新平衡后数值与原平衡时相比是增大还是减小，根据平衡移动原理，单一因素导致的平衡移动不可能恢复到原平衡甚至超过原平衡时的状态。故 t_5 时刻采取的措施应是增大 c(D)，同时减小 c(E)，因此平衡向正反应方向移动。

6. (1) 1 (2) $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO(g)}$ 氧气可跟 CO 反应，促使草酸钙分解向正向进行

(3) CO_2 氧气存在时第二步反应产生 CO_2 会抑制 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ 进行

7. (1)



$$(2) X + 2Y \rightleftharpoons 2Z \quad (3) \frac{0.50\text{mol}}{2\text{L} \times 3\text{min}} = 0.083\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (4) 45\% \quad (5) \text{升高温度 加入催化剂 增大压强}$$

8. 解析：(1) 加入 35mL NaOH 时，沉淀最多，溶液为 Na_2SO_4 溶液，根据电荷守恒有 $n(\text{Na}^+) = 2n(\text{SO}_4^{2-})$ ，又根据元素守恒有 $n(\text{Na}^+) = n(\text{NaOH}) = 10\text{mol/L} \times 0.035\text{L} = 0.35\text{mol}$ 。 $n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{H}_2\text{SO}_4) \times 0.1\text{L}$ ，解得 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.75\text{mol/L}$

(2) 沉淀 Al^{3+} 所耗的 NaOH 量是使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解所耗 NaOH 的 3 倍，即沉淀 Al^{3+} 所耗 NaOH 溶液为 30mL； Fe^{3+} 消耗 NaOH 溶液的体积为 $35\text{mL} - 30\text{mL} = 2.3\text{mL} = 2.7\text{mL}$ 。

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{6}n(\text{NaOH}) = \frac{1}{6}(10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.030\text{L}) = 0.05\text{mol}$$

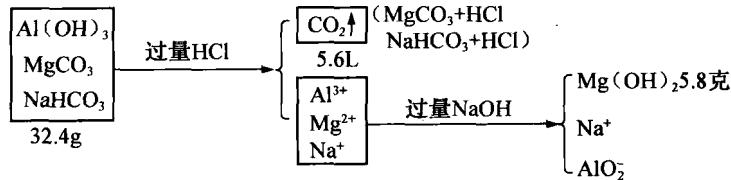
$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{0.05\text{mol} \times 102\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6\text{g}} \times 100\% = 85\%$$

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{10 \times 2.7 \times 10^{-3}}{3 \times 2 \times 6} \times 160 \times 100\% = 12\%$$

$$w(\text{SiO}_2) = 3\%$$

(3) 由 $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5.1\text{g}$ ，设剩余 0.9g 全部为 Fe_2O_3 或 SiO_2 ，采用极值法不难求出 a 值的范围为：
 $1.625 < a < 5$ ； a 值越大， Fe_2O_3 的质量分数越小。

9. 图解分析



解题突破口：5.8g 沉淀为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

(1) 由 Mg 元素守恒， $n(\text{MgCO}_3) = n[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 0.1\text{mol}$

$$m(\text{MgCO}_3) = 8.4\text{g} \quad w(\text{MgCO}_3) = 26\%$$

(2) 0.1mol MgCO_3 放出 CO_2 0.1mol，所以 NaHCO_3 放出 CO_2 为 $0.25 - 0.1 = 0.15\text{mol}$ ，

$$m(\text{NaHCO}_3) = 12.6\text{g} \quad w(\text{NaHCO}_3) = 39\%$$

$$(3) w(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1 - 26\% - 39\% = 35\%$$

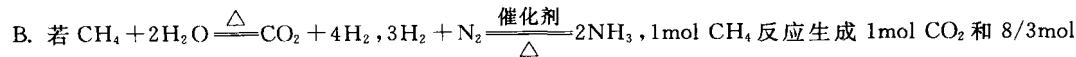
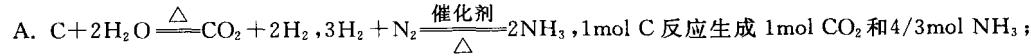
第6讲 绿色化学思想

一、即时训练

例 1 C。 解析：C 项为化合反应，原子利用率 100%；A 项生成副产物 CH_3COOH ；B 项生成副产物 CaCl_2 和 H_2O ；D 项生成副产物 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 H_2O 。

例 2 A。 解析：氯乙烯聚合生成一种物质，原子利用率为 100%；反应 $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ 中产生的氯化氢污染环境，原子利用率小于 100%；反应 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 中产生的二氧化氮污染环境，原子利用率小于 100%；反应 $2\text{C} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Si} + 2\text{CO} \uparrow$ 中产生的 CO 污染环境，原子利用率小于 100%，故 A 项正确。

例 3 B。 解析：最适宜的原料首先要是易得到、价格低廉的，并且原料通过反应得到 NH_3 和 CO_2 的物质的量之比最接近于 2:1 的。



NH_3 ; 若 $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{NH}_3$, 1mol CH_4 反应生成 1mol CO_2 和 $4/3$ mol NH_3 ;

C. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{NH}_3$, 1mol CO 反应生成 1mol CO_2 和 $2/3$ mol NH_3 ;

D. 若 $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + 24\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 12\text{CO}_2 + 37\text{H}_2$, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{NH}_3$, 1mol $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 反应生成 12mol CO_2 和 $74/3$ mol NH_3 ; 若 $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + 12\text{O}_2 = 12\text{CO}_2 + 13\text{H}_2$, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{NH}_3$, 1mol $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 反应生成 12mol CO_2 和 $26/3$ mol NH_3 ; 由于 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 原料来源少, 所以最适宜的是 CH_4 。

二、好题新题精选

1. D。 解析: 选项 D 的总反应为 $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$, 原子利用率为 100%。

2. B。 解析: 工业制硝酸的总化学方程为: $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 可知制硝酸的总产物为硝酸和水, 目的产物为硝酸, 原子利用率最大值 $= 63/(63+18) \times 100\% \approx 77.8\%$ 。

3. BD。 解析: 化合反应和加成反应的原子利用率为 100%。

4. D。 解析: ①②法是古老的生产苯酚的方法, 由于其污染严重, 目前已被淘汰, ③法产生的丙酮虽然也是重要有机原料, 但其原子利用率低于④法。第四种方法是孟山都和俄罗斯 Boreskov 催化剂研究所合作开发的由苯直接制苯酚而不产生丙酮副产物的一步法工艺, 产率可达 99%, 是“绿色化学反应”。

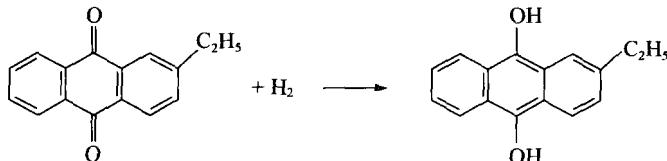
5. B。 解析: 选项 A、D 中会产生污染性气体, 选项 C 中 CuO 与水不反应。

6. (1)

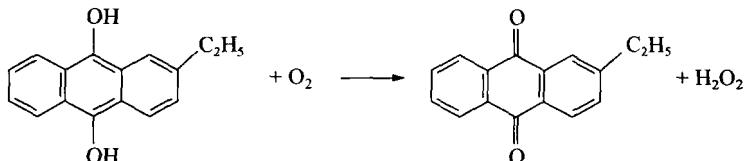
	优 点	缺 点
甲装置	d	ae
乙装置	f	ac
丙装置	b	ce

(2) F、B、E; (3) 小于; 浓盐酸随反应的进行而变为稀盐酸, 从而使反应停止。

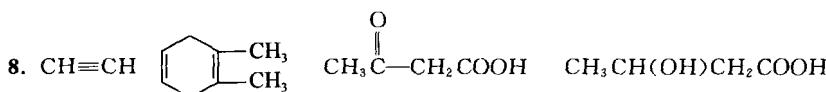
7. (1) 还原反应

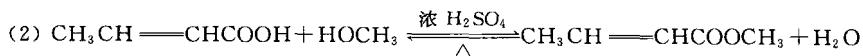


氧化反应



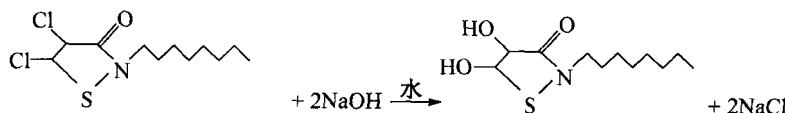
(2) 可以, 若将上述两步反应相加, 得总反应式: $\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, 原子利用率是 100%, 符合“绿色化学工艺”。





(3) ①③⑥

9. ① $C_{11}H_{17}NSOCl_2$; ② 4,5 号位上连接的氯原子具有卤代烃性质, 可发生碱性水解等。化学反应式为:



专题二 化学反应类问题解法

第1讲 化学反应中的能量变化

一、即时训练

例 1 B. 解析: A 选项中一方面 H^+ 和 OH^- 中和生成了 2mol 水时会放出 114.6 kJ 热量, 另一方面由于生成了 $BaSO_4$ 也存在能量变化, 所以反应热大小无法判断; C 选项中由于生成了气态水, 所以反应热不会再是燃烧热; D 选项中由于辛烷的物质的量为 2mol , 所以, 反应的 $\Delta H = -5518\text{ kJ} \cdot mol^{-1} \times 2 = -11036\text{ kJ} \cdot mol^{-1}$

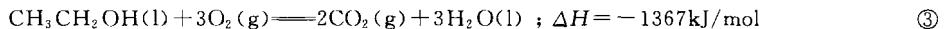
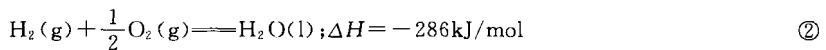
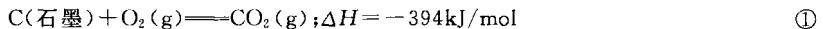
例 2 CD。解析：由题给信息该反应为吸热反应，所以，反应物总能量低于生成物总能量（如右图），当把图直观的画出来后就可以清晰地看出正反应的活化能比逆反应的活化能大，但无法判断逆反应的活化能是否比 $100\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 大或者小。

例 3 解析：运用上述方法可轻松找出能量转化关系式

$$(1) \text{ 中 } \Delta H = \frac{1}{2} \textcircled{1} - \frac{1}{2} \textcircled{2} = -259.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

(2) 中 $\text{Na}_2\text{O}_2(s) + 2\text{Na}(s) = 2\text{Na}_2\text{O}(s)$ 的 $\Delta H = 2\textcircled{1} - \textcircled{2} = -317\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 中依据信息写出已知 C(石墨), 氢气(g), 乙醇(l) 的燃烧热写出三个热化学方程式:



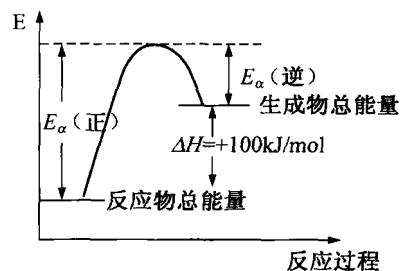
对比待求方程式找出能量关系为: $\Delta H = ① \times 2 + ② \times 3 - ③ = -279 \text{ kJ/mol}$

二、好题新题精选

1. D。解析：反应是可逆反应，反应物不能完全转化；利用盖斯定律可得出1mol固态碘与1mol气态碘所含的能量相差35.96 kJ；同一种物质的能量在相同条件下，能量一样多。同样利用盖斯定律可得出选项D正确。

2. C。解析：A选项若为燃烧热则产物水应为液态；B选项中和热应为负值；D选项缺少物质状态。

3. A. 解析：一看产物的状态可以排除 D 选项，二看 ΔH 符号排除 C 选项，三看反应放出的热量与计量系数可以排除 B 选项。



4. B。 解析: $\Delta H = 280 \text{ kJ/mol} + 3 \times 160 \text{ kJ/mol} - 6 \times 330 \text{ kJ/mol} = -1220 \text{ kJ/mol}$

5. B。 解析: A 选项中 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -0.33 \text{ kJ/mol}$, 所以等物质的量的正交硫比单斜硫所含能量低, 正交硫比单斜硫稳定, 即 B 选项正确, C 选项错误。①式表示断裂 1mol 单斜硫和 1mol O₂ 的共价键比形成 1mol SO₂ 的共价键放出的热量少 297.16 kJ。

6. D。 解析: A 选项中除中和热外还涉及浓硫酸稀释放热, 所以反应放出热量大于 57.3 kJ, B 选项中破坏所有氢键所需的总焓变为 40 kJ/mol, 而实际冰的熔化热只有 6.0 kJ/mol 所以, 冰融化时只有 $6 \div 40 = 15\%$ 的氢键被破坏。C 选项中环己烯(l)与环己烷(l)相比, 形成一个双键, 能量降低 169 kJ/mol, 苯(l)与环己烷(l)相比, 能量降低 691 kJ/mol, 远大于 169×3 , 说明苯环有特殊稳定结构。D 选项中由于反应生成气态水, 比等物质的量的液态水能量高, 所以, 燃烧热的数值应大于 $1/2Q$ 。

7. B。 解析: B 选项中 $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = 0$

8. (1) 28.65 (2) 11.46 (3) 小于, 醋酸电离需要吸热 (4) $Q_2 > Q_3 > Q_1$

解析: (1) $n(\text{OH}^-) = n(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol}$, 所以放出 $57.3 \div 2 = 28.65 \text{ kJ}$;

(2) $n(\text{OH}^-) = 2n[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0.2 \text{ mol}$, 所以放出 $57.3 \times 0.2 = 11.46 \text{ kJ}$;

(3) 由于醋酸为弱电解质, 所以电离需要消耗能量; 同理, 第(4)小题③中 $Q_3 = 5.73 \text{ kJ}$;

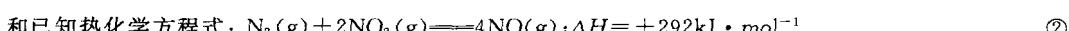
② 中浓硫酸稀释会放热, $Q_2 > 5.73 \text{ kJ}$; ① 中醋酸电离会吸热, $Q_1 < 5.73 \text{ kJ}$ 。

9. (1) $\text{NO}_2(g) + \text{CO}(g) \rightleftharpoons \text{NO}(g) + \text{CO}_2(g); \Delta H = -234 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(2) $\Delta H = -760 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (3) $\Delta H_2 = -1160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解析: 第(1)小题可依据图象可知 $\Delta H = E_1 - E_2 = -234 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

第(2)小题依据(1)中热化学方程式:



可知, 所求热化学方程式 $\Delta H = 2① - ② = -760 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

同理可解第(3)小题 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = -867 \times 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即 $\Delta H_2 = -1160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

10. (1) < (2) 甲, (3) 10Q

解析: 由(1)中反应可以看出体系混乱度降低, 所以由于 $\Delta S < 0$, 又由于 CuSO₄(s)转变为 CuSO₄ · 5H₂O(s)为自发进行的反应, 所以该反应的 $\Delta H < 0$, 所以, 甲份放热。再依据盖斯定律可解反应的 $\Delta H = 10Q$ 。

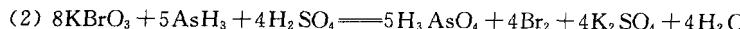
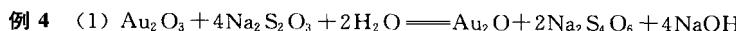
第2讲 氧化还原反应

一、即时训练

例1 D。 解析: 抓关键信息 NaBH₄ 中 B 为 +3 价, 所以, NaBH₄ 中 H 为 -1 价, 由此可以看出反应中 NaBH₄ 为还原剂(被氧化元素为 -1 价 H), H₂O 为氧化剂(被还原的元素为 +1 价 H), 被氧化的元素和被还原的元素的质量之比为 1 : 1。

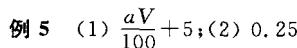
例2 D。 解析: 依据铈(Ce)在空气中易氧化变暗, 遇水很快反应等信息可知, 铈(Ce)元素在自然界主要以化合态存在, A 项错误, 电解熔融 GeO₂制 Ce 时, 依据氧化还原反应基本概念, GeO₂ 转变为 Ce 时必发生还原反应, 所以, Ce 在阴极得到, B 项错误; 由于 Ce⁴⁺ > Fe³⁺, 依据已有知识 Fe³⁺ > I⁻, 所以铈溶于氢碘酸时必能氧化 I⁻, C 项错误。

例3 ②③④⑤⑥ 解析: ① 中开始浓硫酸被还原为 SO₂, 随着反应进行浓硫酸变稀后还可与 Zn 反应生成 H₂, 所以可以消耗完全; ② 中该氧化还原反应为可逆反应, 存在反应限度; ③ 中常温下, 铁在浓硫酸中会发生钝化; ④ 中随着反应的进行, 浓硫酸浓度降低, 其氧化能力不足以再氧化铜, 反应会停止; ⑤ 中随着反应进行, 浓盐酸会变稀, 而稀盐酸不与二氧化锰反应; ⑥ 中硫酸雨石灰石反应生成的难溶性的 CaSO₄ 会覆盖, 阻止反应继续进行; ⑦ 铜与浓硝酸或稀硝酸均能反应, 所以可以进行完全。



解析：(1) 依据信息 Au_2O_3 为反应物，则 Au_2O 为生成物，发生还原反应，所以， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为反应物， $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 为生成物发生氧化反应，由此可以先写出 $\text{Au}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ，然后依据升降守恒可进一步写出 $\text{Au}_2\text{O}_3 + 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ （特别说明 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 转变为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 可整体分析化合价升高 2 价），然后依据钠元素守恒判断出 NaOH 为生成物，且系数为 4，再依据氢元素守恒判断出 H_2O 为反应物，系数为 2。

(2) 书写方法同上，唯一区别的是要依据电子数目判断出化合价降了 5 价，生成的 X 为 Br_2 ，由此基础上再如上方法很容易判断出氧化剂为 KBrO_3 ，还原剂为 AsH_3 。以下不再赘述。



解析：(1) 中最后求解硝酸浓度，即求 $n(\text{HNO}_3)$ ，依据 N 元素守恒，氮元素一部分转化为 NO 和 NO_2 ，而另一部全部以 NO_3^- 在溶液中，加入 NaOH 溶液后恰好全部转变为 NaNO_3 ，所以 $n(\text{HNO}_3) = n(\text{气体}) + n(\text{NaNO}_3) = n(\text{气体}) + n(\text{Na}^+) = \left(\frac{aV}{1000} + \frac{11.2}{22.4}\right) \text{ mol}$ ， $c(\text{HNO}_3) = \left(\frac{aV}{1000} + \frac{11.2}{22.4}\right) \text{ mol} \div 0.10\text{L} = \left(\frac{aV}{100} + 5\right) \text{ mol/L}$ 。

(2) 中从整体看，硝酸开始被还原为氮氧化物，后又被氧气氧化为硝酸，所以，整个过程真正的氧化剂是氧气，还原剂为铜，依据得失电子守恒， $n(\text{O}_2) = 1/2n(\text{Cu}) = 32\text{g} \div 64\text{g/mol} \div 2 = 0.25\text{mol}$ 。

二、好题新题精选

1. A。 解析：① 中 N_2 转变为 NO ，② 中硝酸银氮为最高价，分解时化合价必降低，③ 中 NH_4Cl 转变为 NH_3 ，化合价不变。

2. C。 解析：反应①中 C 为还原剂， Cl_2 为氧化剂，反应②为置换反应，且为还原剂。

3. A。 解析：反应①、反应②中氧化剂均是 O_2 ，化学计量系数均为 1，均得到 4mol 电子，故 A 选项正确，B 选项错误。钢质水管与铜质水龙头连接后形成原电池，其中钢质水管做负极被腐蚀，故 C 选项错误。钢铁在潮湿的空气中容易发生电化学腐蚀，而且主要是发生吸氧腐蚀，因此 D 选项错误。

4. D。 解析：表中反应①中，若 Cl_2 不足氧化产物为 FeCl_3 ，若氯气过量则氧化产物为 FeCl_3 和 Br_2 ，所以 A 选项错误；依据反应①和④及已学知识可以判断，氧化性强弱顺序为 $\text{KMnO}_4 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$ ，所以 B 选项错误；依据反应②和④可知还原性顺序为 $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Cl}^- > \text{Mn}^{2+}$ ，所以 C 选项错误；写出反应④的化学方程式可知 D 选项正确。

5. C。 解析： MFe_2O_x 与 SO_2 反应中， SO_2 转变为 S 单质，被还原，所以 MFe_2O_x 被氧化。

6. D。 解析：显然依据两者的物质的量的消耗之比建立得失电子守恒关系，将 S_x^{2-} 看成整体，将其氧化为 $x \text{ SO}_4^{2-}$ 时化合价升高 $6x+2$ ，所以 $6x+2=16\times 2$ ， $x=5$ 。

7. C。 解析：依据信息氧化性 Br_2 能氧化 H_2SO_3 ，所以通入氯气首先氧化 H_2SO_3 ，反应完全后，再消耗 Br^- ，设 $n(\text{HBr})=n(\text{H}_2\text{SO}_3)=x$ ，依据得失电子守恒， $2x + \frac{x}{2} = \frac{0.224}{22.4} \times 2$ ， $x=0.008\text{mol}$ ，即 $c(\text{HBr})=c(\text{H}_2\text{SO}_3)=0.008\text{mol} \div 0.2\text{L}=0.04\text{mol/L}$ 。

8. C。 解析： $n(\text{Cu})=19.2\text{g} \div 64\text{g/mol}=0.3\text{mol}$ ，由于铜不与稀硫酸反应，依据 Cu 与混酸反应的离子方程式 $3\text{Cu} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 可知， $n(\text{HNO}_3)=2/3n(\text{Cu})=0.2\text{mol}$ ，所以， $c(\text{HNO}_3)=2\text{mol/L}$ ，A 项正确。若在同样量的混酸中逐渐加入铁粉，则 OA 段发生 $\text{Fe} + 4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 的反应，AB 段发生 $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$ 的反应，BC 段发生 $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ ，到 C 点时溶质为 FeSO_4 ，所以 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)=n(\text{Fe})=22.4 \div 56\text{g/mol}=0.4\text{mol}$ ，混酸中总的硫酸的物质的量为 0.8mol，所以 C 项错误。

9. (1) $\text{Fe}^{3+}、\text{Mg}^{2+}、\text{H}^+; \text{S}^{2-}、\text{I}^-; \text{S}、\text{Fe}^{2+}$ (2) ② 解析：反应中元素化合价只升不降（氮元素）