

QUANGUO ZHUMING GAOXIAO ZIZHU ZHAOSHENG FUXI ZHIDAO

# 全国著名高校

## 自主招生复习指导

# 化学

本册主编 吴 静



YZLI0890144916

# HUAXUE

全国著名高校自主招生复习指导

# 化 学

|       |     |     |     |     |  |
|-------|-----|-----|-----|-----|--|
| 主 编   | 吴 静 |     |     |     |  |
| 副 主 编 | 王家圣 | 王霞艳 |     |     |  |
| 作 者   | 王明立 | 王 飞 | 华丽亚 | 李宗华 |  |
|       | 李国平 | 曲宪春 | 张年宝 | 张静慧 |  |
|       | 杨 伟 | 陈国龙 | 汤 艳 | 房金宝 |  |
|       | 周 键 | 徐守军 | 符晓东 |     |  |



YZLI0890144915



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS  
浙江大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

全国著名高校自主招生复习指导. 化学/吴静主编. —杭州: 浙江大学出版社, 2011.9

ISBN 978-7-308-09072-8

I. ①全… II. ①吴… III. ①中学化学课—高中—升学参考资料 IV. ①G634

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 184655 号

## 全国著名高校自主招生复习指导—化学

吴 静 主编

---

责任编辑 夏晓冬

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州大漠照排印刷有限公司

印 刷 杭州杭新印务有限公司

开 本 787mm×960mm 1/16

印 张 22.75

字 数 471 千

版 印 次 2011 年 9 月第 1 版 2011 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-09072-8

定 价 38.00 元

---

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571) 88925591

# 目 录

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 第一章 高校自主招生真题解析 .....                                                                     | 1  |
| 1.1 2011 年高校自主招生试题解析 .....                                                               | 1  |
| 1.2 2010 年高校自主招生试题解析 .....                                                               | 4  |
| 1.3 2009 年高校自主招生试题解析 .....                                                               | 11 |
| 第二章 高校自主招生知识补充 .....                                                                     | 28 |
| 2.1 原子结构与元素周期律 .....                                                                     | 28 |
| 一、原子核外电子排布 .....                                                                         | 28 |
| 二、电子排布与元素周期表 .....                                                                       | 30 |
| 三、元素基本性质的周期性 .....                                                                       | 31 |
| 2.2 分子结构 .....                                                                           | 38 |
| 一、路易斯理论 .....                                                                            | 38 |
| 二、价层电子对互斥理论(Valance Shell Electron Pair Repulsion Theory)简称<br>VSEPR 适用 $AD_m$ 型分子 ..... | 39 |
| 三、键角的讨论 .....                                                                            | 41 |
| 四、离域 $\pi$ 键(大 $\pi$ 键) .....                                                            | 41 |
| 五、等电子原理-经验总结 .....                                                                       | 42 |
| 六、分子之间的作用力 .....                                                                         | 42 |
| 2.3 晶体结构 .....                                                                           | 52 |
| 一、离子键的强度 .....                                                                           | 52 |
| 二、离子极化 .....                                                                             | 54 |
| 三、离子晶体的空间结构 .....                                                                        | 56 |
| 四、金属晶体的密堆积结构 .....                                                                       | 60 |
| 五、原子晶体 .....                                                                             | 62 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 六、分子晶体 .....                | 62  |
| 七、混合晶体,以石墨为例 .....          | 62  |
| 2.4 络合物(配位化合物)化学基础 .....    | 68  |
| 一、配合物基本知识 .....             | 68  |
| 二、配位化合物的异构现象 .....          | 71  |
| 三、比较重要的几种酸碱理论概念 .....       | 75  |
| 2.5 气态 .....                | 85  |
| 一、理想气体(Ideal gases) .....   | 85  |
| 二、实际气体状态方程 .....            | 88  |
| 三、气体相对分子质量测定原理 .....        | 89  |
| 2.6 溶液 .....                | 93  |
| 一、溶解度和饱和溶液 .....            | 93  |
| 二、溶液的性质 .....               | 94  |
| 三、溶液组分含量的表示方法 .....         | 98  |
| 2.7 化学反应中的热效应 .....         | 106 |
| 一、热化学 .....                 | 106 |
| 二、化学反应进行的方向 .....           | 109 |
| 2.8 氧化还原反应与电化学基础 .....      | 118 |
| 一、氧化还原反应的基本概念 .....         | 118 |
| 二、原电池与电极电势 .....            | 121 |
| 三、电化学的应用 .....              | 127 |
| 四、化学电源 .....                | 131 |
| 2.9 化学反应速率与化学平衡 .....       | 141 |
| 一、化学反应速率 .....              | 141 |
| 二、化学平衡 .....                | 151 |
| 2.10 电解质溶液和电离平衡 .....       | 166 |
| 一、酸碱质子理论(Bronsted 理论) ..... | 166 |
| 二、弱电解质的电离平衡 .....           | 167 |
| 三、盐类的水解 .....               | 170 |
| 四、沉淀溶解平衡 .....              | 174 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 2.11 主族元素及其化合物 .....        | 184 |
| 一、 <i>p</i> 区元素 .....       | 184 |
| 二、 <i>s</i> 区元素 .....       | 199 |
| 三、氢和稀有气体 .....              | 201 |
| 2.12 副族元素及其化合物 .....        | 208 |
| 一、 <i>d</i> 区元素 .....       | 208 |
| 二、 <i>ds</i> 区元素 .....      | 215 |
| 2.13 烃类化学 .....             | 226 |
| 一、有机化合物的分类和命名 .....         | 226 |
| 二、烷烃 .....                  | 231 |
| 三、烯烃 .....                  | 233 |
| 四、炔烃 .....                  | 237 |
| 五、二烯烃 .....                 | 240 |
| 六、脂环烃 .....                 | 242 |
| 七、芳香烃 .....                 | 244 |
| 2.14 烃的衍生物 .....            | 255 |
| 一、卤代烃 .....                 | 255 |
| 二、醇、酚、醚 .....               | 259 |
| 三、醛和酮 .....                 | 264 |
| 四、羧酸 .....                  | 270 |
| 五、含氮有机化合物 .....             | 273 |
| 2.15 生物分子化合物和高分子化合物初步 ..... | 285 |
| 一、糖类 .....                  | 285 |
| 二、氨基酸、蛋白质、核酸 .....          | 291 |
| 三、合成高分子化合物 .....            | 294 |
| 2.16 化学实验基础 .....           | 303 |
| 一、化学实验中常用的基本操作 .....        | 303 |
| 二、物质的制备 .....               | 308 |
| 三、物质的检验 .....               | 311 |
| 四、实验设计 .....                | 314 |

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 第三章 自主招生模拟训练 ..... | 322 |
| 模拟试卷一 .....        | 322 |
| 模拟试卷二 .....        | 328 |
| 模拟试卷三 .....        | 332 |
| 模拟试卷四 .....        | 337 |
| 模拟试卷五 .....        | 340 |
| 模拟试卷六 .....        | 344 |
| 模拟试卷答案 .....       | 347 |

# 第一章 高校自主招生真题解析

## 1.1 2011 年高校自主招生试题解析

1. (2011 北大) 硫在空气中燃烧生成 A, A 溶于水得 B, B 和  $I_2$  反应得 C 和 D, C 和  $Na_2S$  反应得含硫化合物 E, 则 A \_\_\_\_\_, B \_\_\_\_\_, C \_\_\_\_\_, D \_\_\_\_\_, E \_\_\_\_\_. E 和 A、B、C 中某种物质反应的方程式为: \_\_\_\_\_。

【解析】 从题给条件可以推出 A 是二氧化硫, B 是亚硫酸, C 和 D 是硫酸和氢碘酸, E 可能是硫酸钠、硫化氢、硫氢化钠等, 从题中所给条件看, E 是硫氢化钠或者硫化氢才能和 A、B、C 中某种物质反应, 由于硫酸和氢碘酸都是强酸, 因此产物是硫化氢的可能性很大, 因此反应可以是  $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$  或  $2H_2S + H_2SO_3 = 3S + 3H_2O$ 。

2. (2011 北大) 请说出下列事实的原因:

- (1) 用棕色瓶盛  $AgNO_3$ ;
- (2) 用铁质容器盛浓  $H_2SO_4$ ;
- (3) 液  $Cl_2$  盛于钢瓶;
- (4) 盛汽油的容器不能用胶塞。

【解析】 (1) 由于硝酸银见光或受热易分解, 反应为  $2AgNO_3 \xrightarrow{\text{光照}} 2Ag + 2NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$ , 因此通常需要避光保存, 棕色瓶可以起到这样的作用; (2) 由于浓硫酸有强氧化性, 常温下可以氧化铁, 生成四氧化三铁保护膜, 这个现象叫钝化, 阻止了铁与浓硫酸的反应, 因此常温下可以用铁质容器保存浓硫酸; (3) 常温下铁和氯气不反应, 因此液氯可以保存在钢瓶中, 但是保存时需要注意容器不要受热, 同时氯气需要是干燥的, 因为加热时氯气可以和铁反应, 湿氯气中由于氯气和水反应生成盐酸, 盐酸在常温下会和铁反应; (4) 汽油是有机溶剂, 胶塞是有机高分子, 因此汽油会由于溶解而进入胶塞, 最终会导致胶塞中因溶有汽油而膨胀。

3. (2011 北大) 图 1-1 是串联的电解槽(都是惰性电极), 通电电解不久, b 电极附近溶液呈浅红色, 请写出各电极的反应式。



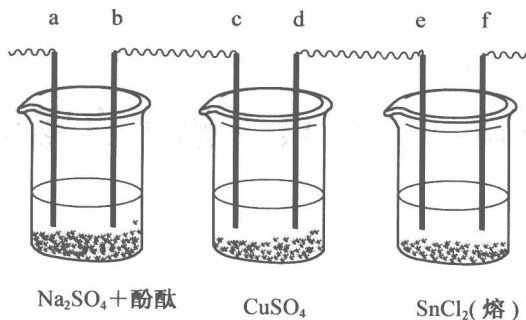


图 1-1

a: \_\_\_\_\_;      b: \_\_\_\_\_;  
 c: \_\_\_\_\_;      d: \_\_\_\_\_;  
 e: \_\_\_\_\_;      f: \_\_\_\_\_。

**【解析】** 由于硫酸钠是含氧酸有强酸强碱盐,电解时等于电解水,从通电电解不久,b 电极附近溶液呈浅红色知,此极氢离子放电,为阴极,因此结合各烧杯中电解质溶液组成和离子放电顺序,可以写出各电极的电极反应: a:  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$  (也可以是:  $4\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{OH}^- + \text{O}_2 \uparrow$ )    b:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$  (也可以是:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ )    c:  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$  (也可以是:  $4\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{OH}^- + \text{O}_2 \uparrow$ )    d:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$     e:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$     f:  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$ 。

4. (2011 北大)  $100^\circ\text{C}$  下加热  $1.25 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $250 \text{ g/mol}$ ) 得  $0.89 \text{ g}$  固体,其化学式为\_\_\_\_\_。

**【解析】** 设所得固体的摩尔质量为  $M$ ,则由题意可得:  $\frac{1.25}{250} = \frac{0.89}{M}$ ,解得  $M=178$ ,由于原硫酸铜晶体的物质的量为  $0.005 \text{ mol}$ ,则  $0.89 \text{ g}$  中无水硫酸铜的质量为  $0.8 \text{ g}$ ,因此还有结晶水  $0.09 \text{ g}$ ,即  $0.005 \text{ mol}$ ,因此所得固体的化学式为  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

5. (2011 北大) 加热  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 释出气体通入澄清石灰水, 出现浑浊。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  热分解反应方程式为: \_\_\_\_\_。  
 由上可知  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  热分解反应方程式为: \_\_\_\_\_。

**【解析】** 由题意结合有关氧化还原反应知识知, 反应为:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{CO} \uparrow$ ;  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO} \uparrow$ ;

6. (2011 北大) 用某浓度  $\text{NaOH}$  溶液, 分别中和同浓度、同体积的  $\text{HCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液。中和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  所用的指示剂可选\_\_\_\_\_。若中和过程滴加  $\text{NaOH}$  溶液的速度相同, 问中和  $\text{HCl}$ , 还是中和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  过程中溶液的  $\text{pH}$  改变更快? 请简述原因。



【解析】 NaOH 溶液滴定未知浓度的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液,反应恰好完全时,生成  $\text{CH}_3\text{COONa}$  是强碱弱酸盐,因发生水解而使溶液显碱性,故选择酚酞作指示剂误差最小。若选用甲基橙,在甲基橙的变色范围内,NaOH 的量不足,导致测定出的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  浓度偏小。石蕊变色范围太宽,误差大,且颜色变化不明显,不能作酸碱中和反应的指示剂。因此,应选用酚酞作指示剂。盐酸的 pH 改变更快,因为盐酸完全电离,醋酸部分电离,浓度相等的盐酸和醋酸,前者 pH 小,当分别向两种酸中加入等量的烧碱时,由于醋酸中存在电离平衡使氢离子浓度减小慢,类似的在接近终点时盐酸中 pH 的跃迁比醋酸的大得多。

7. (2011 北大)(1) 等体积(V)混合  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,混合溶液体积比  $2V(V+V=2V)$  大 1%,原因是:\_\_\_\_\_。

(2) 等体积(V)混合  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,混合溶液体积为  $2V(V+V=2V)$  的 97%,原因是:\_\_\_\_\_。

(3) 等体积(V)混合  $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,混合溶液体积\_\_\_\_\_  $2V$  (填入“>”、“≈”或“<”)。

【解析】 讨论溶解时的体积效应时,应从作用力角度看待,不能以为“沉浸”在“分子间隙”的模式中。[说明:溶解时微粒的作用形式很多,如:色散力、诱导力、取向力、溶剂合离子、氢键等。体积增减(多数下是减少)的幅度可以反映质剂微粒间作用与原来质质间、剂剂间作用的差别大小。] 醋酸分子具有和水分子相似的结构,即都含有羟基“OH”。乙醇溶于水时,醋酸分子与水分子之间可形成氢键,所以,醋酸与水可以任意比互溶,互溶后溶液的总容积略小于混合前两种液体体积之和。类似的乙醚、二硫化碳的分子与水分子不同(例如没有羟基等),它们与水只能部分互溶或几乎不溶,这样就会出现分层现象,使体积变大。如苯和醋酸混合体积增加。

(1) 苯是非极性分子,醋酸是极性分子,二者不能互溶,溶剂化倾向小;更重要的是苯-醋酸间作用力小于苯-苯、醋酸-醋酸(读者们不难想起醋酸中由于存在氢键而使醋酸被“压缩”),当醋酸遇到苯溶解时,氢键被削弱,从而体积膨胀了。

(2) 醋酸分子具有和水分子相似的结构,即都含有羟基“OH”。醋酸溶于水时,醋酸分子与水分子之间可形成氢键,所以,醋酸与水可以任意比互溶,互溶后溶液的总容积略小于混合前两种液体体积之和。(3) >。

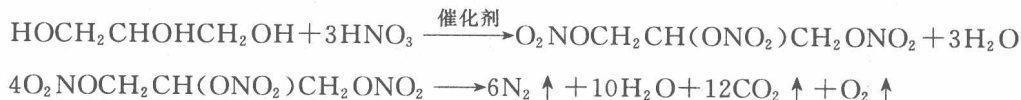
8. (2011 北大) 1 mol 有机物 A、B、C、D、E 分别燃烧,都生成 2 mol  $\text{CO}_2$ ,其中 A 和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应得 E, E 和  $\text{H}_2$  反应生成 C, B 还原得 A, B 氧化得 D, 则 A: \_\_\_\_\_; B: \_\_\_\_\_; C: \_\_\_\_\_; D: \_\_\_\_\_; E: \_\_\_\_\_。

【解析】 由题意知 A 是乙醇、E 是乙烯、C 是乙烷、B 是乙醛、D 是乙酸。

9. (2011 北大) 分子式为  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  的有机物 A,能与水混溶,形成的无色水溶液不显酸碱性。A 和  $\text{KHSO}_4(\text{s})$  混合加热得一种醛 B( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ )。A 经硝化反应得 C, C 能发

生爆炸反应。B 的结构和化学名称为：\_\_\_\_\_；  
生成 C 的反应式：\_\_\_\_\_；  
C 爆炸的反应式为：\_\_\_\_\_。

【解析】 由题意知，A 为丙三醇、B 为丙烯醛、C 为三硝酸甘油酯，有关反应为：



10. (2011 北大) 在较浓强碱溶液中紫色 ( $\text{MnO}_4^-$ ) 转变为绿色 ( $\text{MnO}_4^{2-}$ )，请完成下列反应方程式： $4\text{MnO}_4^- + \text{OH}^- \longrightarrow 4\text{MnO}_4^{2-} + \quad + \quad$ ；

以下是  $\text{MnO}_4^{2-}$  转变为  $\text{MnO}_4^-$  的两种方法，请完成相应的方程式。

(1) 通入  $\text{CO}_2$  降低强碱的浓度： $3\text{MnO}_4^{2-} + \quad \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \quad \text{MnO}_4^- + \quad \text{MnO}_2 + \quad \text{OH}^-$ ；

(2) 电解。

阳极反应式：\_\_\_\_\_；阴极反应式：\_\_\_\_\_。

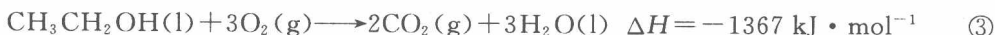
实验中发现，若电解时间过长，溶液颜色又转变成绿色。为什么？

【解析】  $4\text{MnO}_4^- + 4\text{OH}^- \longrightarrow 4\text{MnO}_4^{2-} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (1)  $3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ ；(2) 阳极反应式： $\text{MnO}_4^{2-} - \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_4^-$ ；阴极反应式： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$ ；随电解反应进行，溶液中高锰酸根离子变大，高锰酸根离子(紫红色)在阴极放电生成锰酸根(绿色)。

## 1.2 2010 年高校自主招生试题解析

1. (2010 北大) 已知  $\text{C}_{\text{石墨}}$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$  的燃烧热分别为  $\Delta H = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-1367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，由这些可以知道哪些数据？

【解析】 本题需要理解燃烧热的概念，即在 101 kPa 时，1 mol 纯物质完全燃烧生成稳定的氧化物时所放出的热量，单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，写出热化学方程式如下：



由①×2+②×3-③得： $2\text{C}_{\text{石墨}} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) \quad \Delta H = -279 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可以得到乙醇的生成热，即在一定温度和压力下，由最稳定的单质生成 1 mol 纯物质的热效应。

2. (2010 北大)和水一样,酯也可以在氨中发生氨解反应,写出  $\text{RCOOR}'$  的氨解反应方程式。

【解析】 解答此题,除要弄清楚酯的水解反应以外,还要弄清楚  $\text{H}-\text{OH}$  和  $\text{H}-\text{NH}_2$  的共同点,即都能够给出质子,只是在一般情况下,水给出质子的能力比  $\text{NH}_3$  强,即水的酸性比氨强。根据类比,我们可以得出如下反应:



两个反应均为取代反应。需要说明的是,正确认识物质要用辩证法的观点,就拿  $\text{NH}_3$  而言,我们通常说  $\text{NH}_3$  是一种弱碱,而没有强调  $\text{NH}_3$  有时是一种酸,非常片面。 $\text{NH}_3$  是一种弱碱,是由于氨的氮原子上有孤对电子,能与缺电子微粒或具有空轨道的微粒发生路易斯酸碱反应,如:  $\text{H}^+ + \text{:NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4^+$  (路易斯酸碱反应)

$\text{NH}_3$  在某种条件下,也可以是一种酸,能给出质子:  $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \text{H}^+$

如  $\text{Mg}$  能与  $\text{NH}_3(\text{g})$  反应:  $\text{Mg} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2$

若  $\text{Mg}$  足量,则发生如下反应:  $\text{Mg} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{MgNH} + \text{H}_2$

若以全面的观点认识某种物质,相信认识会更深刻。

3. (2010 北大)不同于水溶液,在液氨的环境中,“不活泼”金属可以将“活泼”金属置换出来,如  $\text{Mg} + 2\text{NaI} \longrightarrow \text{MgI}_2 + 2\text{Na}$ ,解释为什么可以发生这样的反应。

【解析】 溶剂会影响化学反应的行为,这是化学中的溶剂化学相关知识。金属在溶剂中的化学行为由多个因素决定,如升华能、电离能、溶剂化等因素。如金属在水溶液中的化学行为就由上述三个方面因素决定,如  $\text{Na}$  的升华能、电离能较  $\text{Mg}$  小得多,因此  $\text{Na}$  形成水合离子的热效应(放热)较  $\text{Mg}$  形成水合离子要大,即水溶液中  $\text{Na}$  的还原性比  $\text{Mg}$  强。换言之,在水中  $\text{Na}$  比  $\text{Mg}$  活泼。而在液氨中,却发生相反的情况,即  $\text{Mg}$  比  $\text{Na}$  活泼,因此能发生上述反应,加之  $\text{NaI}$  没有  $\text{MgI}_2$  稳定(可用阴阳离子半径大小说明),且  $\text{Na}$  能溶解在液氨中(形成蓝色溶液),根据勒沙特列原理,即可说明上述反应比较容易进行。高中化学知识其实也间接说明了上述观点,如在酸性介质中, $\text{Mg}$  比  $\text{Al}$  活泼(可用金属活动顺序表说明),而在碱性介质中, $\text{Al}$  比  $\text{Mg}$  活泼,因为  $\text{Al}$  与  $\text{NaOH}$  反应,而  $\text{Mg}$  不能与  $\text{NaOH}$  反应。

4. (2010 北大)测定溶液中  $\text{I}^-$  的方法,当浓度  $\text{I}^-$  太小时可用增大倍数的方法。下面有两种方法:

第一种:用氯气将  $\text{I}^-$  氧化为碘酸盐,除去多余的氯气,然后加入过量的  $\text{KI}$ ,用  $\text{CCl}_4$  萃取生成的  $\text{I}_2$  (萃取率  $E=100\%$ )。分去水相后,用肼(即联氨)的水溶液将  $\text{I}_2$  反萃取至水相( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 + 2\text{I}_2 \longrightarrow 4\text{I}^- + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ ),再用过量的氯气氧化,除去剩余氯气后加入过量  $\text{KI}$ ,酸化,淀粉作指示剂,用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定,求得  $\text{I}^-$  的含量。

第二种:用  $\text{IO}_4^-$  将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{IO}_3^-$ ,加入一种物质阻止  $\text{IO}_4^-$  和  $\text{I}^-$  反应,后用足量的

KI 与之反应,将生成的  $I_2$  萃取后,淀粉作指示剂,用  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定,求得  $I^-$  的含量。

问以上两种方法分别将  $I^-$  扩大了多少倍?

【解析】 本题涉及的“化学放大”原理如下,第一种方法:用氯气将  $I^-$  氧化为  $HIO_3$ ,后除去多余的氯气。其化学反应方程式为:  $3Cl_2 + I^- + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6Cl^- + 6H^+$

再用 KI 还原  $HIO_3$  后测定  $I^-$  的量:  $5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$ ;

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

$I^- \sim IO_3^- \sim 3I_2 \sim 6IO_3^- \sim 18I_2 \sim 36S_2O_3^{2-}$

故 1 mol 可消耗 36 mol,相当于放大到 36 倍。

第二种方法:用  $IO_4^-$  将  $I^-$  氧化为  $IO_3^-$ ,其反应方程式为:  $3IO_4^- + I^- \longrightarrow 4IO_3^-$

加入一种物质阻止  $IO_4^-$  和  $I^-$  反应,用 KI 还原后测定的量:

$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$ ;

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

$I^- \sim 4IO_3^- \sim 12I_2 \sim 24S_2O_3^{2-}$

这样就放大了 24 倍。

5. (2010 北大)Ca 在空气中燃烧的固体产物溶于水,放热,放出有臭味的气体,写出方程式。

【解析】 Ca 在空气中燃烧可以生成 CaO 和  $Ca_3N_2$ ,但以  $Ca_3N_2$  为主。碱土金属中的 Mg、Ca、Ba 都能在空气中燃烧,但 Ba 主要以 BaO 为主。

我们可以用类比的方法解答。Mg 在空气燃烧生成  $Mg_3N_2$ ,由于  $N^{3-}$  电荷高,半径小,因此极易与水发生反应:  $N^{3-} + 3H-OH \longrightarrow NH_3 \uparrow + 3OH^-$ 。因此  $Ca_3N_2$  溶于水,能放出  $NH_3$ ,臭味气体即为  $NH_3$ 。方程式为:  $Ca_3N_2 + 6H-OH \longrightarrow 2NH_3 \uparrow + 3Ca(OH)_2$ 。需要注意的是:本题很容易得出臭味气体为  $O_3$  的结论。其依据是:Ca 在空气中燃烧生成  $CaO_2$ ,该物质水解为  $H_2O_2$ , $H_2O_2$  分解产生一定量的  $O_3$ 。这一点是站不住脚的,原因是 CaO 比  $CaO_2$  稳定,即使 Ca 与  $O_2$  反应产生  $CaO_2$ ,但由于  $CaO_2$  不稳定,也会在温度较高的条件下分解产生 CaO 和  $O_2$ 。

6. (2010 北大)同样浓度下,醋酸和氨水的电离程度相同,但氢氧化铝可以完全溶于醋酸,却不能溶于氨水,问这能说明氢氧化铝的什么性质?

【解析】 由于  $Al(OH)_3$  属于两性氢氧化物,存在酸式电离和碱式电离两种情况:



这两种电离可以看成是一种竞争关系。醋酸虽然是弱酸,但  $Al(OH)_3$  能溶于醋酸,却不能溶于氨水,说明  $Al(OH)_3$  碱式电离的程度要比酸式电离的程度大。事实上,在等电点时, $Al(OH)_3$  的  $pH=9.20$ ,呈弱碱性。

请思考羟基氧化铝  $AlOOH$  也是一种铝的氢氧化物,试比较  $AlOOH$  与  $Al(OH)_3$  两

者的碱性强弱。解析：由于  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{O}^{2-}$  结合能力很强，形成  $\text{AlO}^-$  离子，该离子体积较大，和  $\text{OH}^-$  离子结合比较松散，因此  $\text{AlOOH}$  的碱性应该较  $\text{Al}(\text{OH})_3$  碱性强。事实上  $\text{AlOOH}$  在等电点时  $\text{pH}=9.45\sim 9.40$ ，碱性略强。

7. (2010 北大)  $2\text{mol I}_2$  和  $3\text{mol I}_2\text{O}_5$  的混合物在浓硫酸中反应生成  $(\text{IO})_2\text{SO}_4$ ；若在发烟硫酸(化学式为  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ )中反应得  $\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$ ；后者小心和水反应得到碘和四氧化二碘。请写出生成  $\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$  及其和水反应的方程式。

【解析】 本题考查氧化还原反应：



8. (2010 北大)把单质  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$  置于  $\text{FeCl}_3$  溶液中达平衡后：

(1) 有  $\text{Cu}$  剩余(无  $\text{Fe}$ )，则溶液中阳离子必有\_\_\_\_\_；

(2) 有  $\text{Fe}$  剩余(无  $\text{Cu}$ )，则溶液中阳离子必有\_\_\_\_\_；

(3) 有  $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$  剩余，则溶液中阳离子必有\_\_\_\_\_；

(4) 无  $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$  剩余，则溶液中阳离子可能有\_\_\_\_\_；

(5) 以上四种情况都成立吗？分别简述理由。

【解析】 把单质  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$  置于  $\text{FeCl}_3$  溶液中，可能发生的反应是：



本题考查学生思维的缜密性。由于  $\text{Fe}$  的还原性强于  $\text{Cu}$ ，因此， $\text{Fe}$  先与  $\text{Fe}^{3+}$  反应，随后  $\text{Cu}$  才能与  $\text{Fe}^{3+}$  反应。

答案如下：(1)  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  (无  $\text{Fe}^{3+}$ )；

(2)  $\text{Fe}^{2+}$ ；

(3)  $\text{Fe}^{2+}$ ；

(4)  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ；

(5) 除(2)外都成立，(2)中若有  $\text{Fe}$  剩余，必有  $\text{Cu}$ 。

9. (2010 北大)写出苯甲酸(-COOH)三种类型的反应方程式。

【解析】 本题考查羧酸的性质。羧酸有酸性，具有酸的通性，能发生酯化反应、脱羧反应等。但要注意审题，写出的三类反应不能重复。



10. (2010 清华样题) 氟元素因其半径小和电负性高, 可以与金属和非金属生成最高态的化合物, 例如  $\text{MnF}_7$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{IF}_7$  等。 $\text{OF}_2$  可由单质氟与稀氢氧化钠反应制备, 它可以和水缓慢反应。与  $\text{OF}_2$  组成类似的  $\text{Cl}_2\text{O}$  也能与水反应。

(1)  $\text{OF}_2$  分子的空间构型为 \_\_\_\_\_,  $\text{Cl}_2\text{O}$  中心原子的杂化轨道类型为 \_\_\_\_\_。

(2)  $\text{OF}_2$  与水反应的化学方程式为 \_\_\_\_\_,  $\text{Cl}_2\text{O}$  与水反应的化学方程式为 \_\_\_\_\_。

(3) O 和 F 还可以形成  $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$  是一强氧化剂, 由  $\text{O}_2$  和  $\text{F}_2$  在低温下反应得到。绘出该分子的结构, 并估计分子中所有键角的大小。

(4) 写出氧元素所有的氧化态及其相应氧化态的一种物质的化学式。

**【解析】** (1)  $\text{OF}_2$  分子中, O 原子为中心原子, 则中心原子价层电子对  $H = (6 + 1 \times 2) \div 2 = 4$ , 其中有 2 对成键电子, 2 对孤对电子, 价层为四面体, 去掉 2 对孤对电子, 则  $\text{OF}_2$  分子为 V 型。同样在  $\text{Cl}_2\text{O}$  分子中, O 原子为中心原子, 则中心原子价层电子对  $H = (6 + 1 \times 2) \div 2 = 4$ , 中心 O 原子为  $\text{sp}^3$  杂化。

(2)  $\text{OF}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HF} + \text{O}_2$        $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HClO}$

(3)  $\text{O}_2\text{F}_2$  可以类比于  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 可看作是过氧化氟, 其结构为  $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{O} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array}$ 。O 原子为

中心原子, 以其中一个氧原子为例, 其价层电子对  $H = (6 + 1 + 1) \div 2 = 4$ , 中心氧原子为  $\text{sp}^3$  杂化。初看起来, 由于每个氧原子上还有 2 对孤对电子, 其  $\text{F}-\text{O}-\text{O}$  键角应该小于  $109.5^\circ$ 。但由于 F 原子的强拉电子作用, 加之  $\text{O}-\text{O}$  之间的强排斥作用, 造成每个氧原子上的 2 对孤对电子比较分散, 排斥作用大大减弱, 因此两个  $\text{F}-\text{O}-\text{O}$  键角相同, 其大小均约为  $109.5^\circ$ 。

(4) 氧元素的氧化态比较复杂, 如氧化物中氧的氧化态是  $-2$ , 如  $\text{Cl}_2\text{O}$ ; 过氧化物中氧的氧化态为  $-1$ , 如  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 单质氧为  $0$ , 如  $\text{O}_2$ ; 超氧化物中的氧为  $-\frac{1}{2}$ , 如  $\text{KO}_2$ ; 臭氧化物中的氧为  $-\frac{1}{3}$ , 如  $\text{KO}_3$ ; 此外, 氧氟化物中, 由于 F 电负性较氧强, 因此氧表现为正氧化态, 如  $\text{OF}_2$  中氧为  $+2$  价;  $\text{O}_2\text{F}_2$  中氧为  $+1$  价; 还有在氧分子离子化合物中, 如  $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$  中 O 为  $+\frac{1}{2}$ 。

11. (2010 年清华) 元素铬 (Cr) 位于 VI B 族。铬盐中重要的是铬酸盐 (含  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 和重铬酸盐 (含  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )。其中在水溶液中,  $\text{CrO}_4^{2-}$  显黄色,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  显橙红色。试回答相关问题:

(1) 往  $\text{CrO}_4^{2-}$  溶液中滴加稀酸, 即可得  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。试写出离子反应方程式。

(2) 用硫酸酸化的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  可检验司机是否酒后驾车。试用化学方程式表示其化学原理, 已知 Cr 被还原为 +3 价。

(3) 在酸化的重铬酸钾溶液中加入少许乙醚和过氧化氢溶液, 并摇荡, 乙醚层呈现蓝色, 即生成了  $\text{CrO}_5$ , 以此来检验铬元素存在。试问  $\text{CrO}_5$  中 Cr 的氧化数是多少? 写出上述离子方程式。该反应是氧化还原反应吗?

(4) 铬钾矾广泛地用于鞣革工业和纺织工业中, 可将  $\text{SO}_2$  气体通入硫酸酸化的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中, 得到的溶质即为铬钾矾。试写出其化学方程式, 说明铬钾矾属于哪类物质。

**【解析】** (1) 滴加  $\text{H}^+$ , 是能够产生  $\text{HCrO}_4^-$ , 其中有一个羟基, 两个  $\text{HCrO}_4^-$  离子之间的两个羟基再脱一个水分子, 即可得到  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。离子方程式为  $2\text{HCrO}_4^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

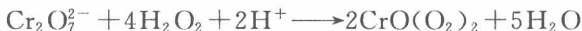
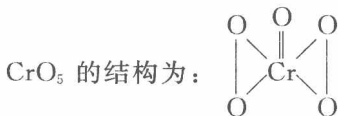
(2) 在酸性介质中,  $\text{Cr}^{3+}$  是比较稳定的, 且离子颜色为绿色。酸性重铬酸钾(橙红色)有强氧化性, 一般用硫酸酸化, 在酸性条件下能将酒精氧化, 生成的硫酸铬呈绿色, 这是判断是否饮酒的一种方法。

化学方程式为:



若  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  过量, 生成的乙醛继续被氧化生成乙酸:  $2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 11\text{H}_2\text{O}$

(3) Cr 为 VIB 族, 最高价为 +6 价。若氧为 -2 价, 则 Cr 为 +10 价, 这是不可能的; 若氧均为 -1 价, 则要求氧原子数为偶数, 因为氧 -1 价是形成过氧键( $\text{O}_2^{2-}$ ), 也不可能。这样,  $\text{CrO}_5$  应为一部分为 -2 价的氧, 另一部分为 -1 价的氧, 可以表示为:  $\text{CrO}_x(\text{O}_2)_y$ , 则  $2x + 2y \leq 6$ , 且  $x, y \in \mathbb{N}$ , 讨论不定方程得:  $x=1, y=2$ , 则 Cr 的化合价为 +6。



该反应没有发生电子得失, 因而不是氧化还原反应。

(4) 由于溶质只有一种,  $\text{SO}_2$  只能被氧化剂  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  所氧化, 得到硫酸盐, 同时 +6 价 Cr 被还原, 得到 +3 价 Cr, 因此是氧化还原反应。



由于铬钾矾是由两种阳离子和一种酸根离子形成的盐, 类似于明矾, 属于复盐。

12. (2010 清华) 次氯酸钠能氧化氨制取联氨。试就联氨(又叫做肼)的结构与性质回答下列问题:

① 写出制备联氨的化学方程式。





②联氨的结构简式：\_\_\_\_\_；联氨的稳定性\_\_\_\_\_（填“强”或“弱”）于氨，碱性\_\_\_\_\_（填“强”或“弱”）于氨。

③联氨中的氮原子的氧化数为\_\_\_\_\_；氮原子的杂化方式为\_\_\_\_\_。

④写出联氨燃烧的化学反应方程式，并阐述熵的变化情况。

⑤肼能与双氧水、硝酸银等物质反应。试分别写出其化学反应方程式。

⑥肼有衍生物存在，如偏二甲肼，已知氮原子有两种化学环境，试写出其结构简式。在火箭燃料中，该物质与  $\text{N}_2\text{O}_4$  反应放出大量的热来推动火箭。写出偏二甲肼与  $\text{N}_2\text{O}_4$  反应方程式。

**【解析】** ①联氨  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  中 N 元素化合价是 -2 价， $\text{NH}_3$  中 N 为 -3 价，因此发生了氧化还原反应，其氧化剂应为  $\text{NaClO}$ 。Cl 化合价降低可能是 0 价、-1 价，但 0 价应该可以排除，因为即使生成了  $\text{Cl}_2$ ，也会继续氧化  $\text{NH}_3$ ，而氯元素最终的化合价应为 -1 价。

化学反应式为： $\text{NaClO} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

②由于联氨中存在 N—N 键，且每一个 N 原子上均有孤对电子，孤对电子与孤对电子之间的排斥作用很强（因为孤对电子体积比较肥大），因此会削弱 N—N 键，造成联氨没有  $\text{NH}_3$  稳定。还是由于孤对电子与孤对电子之间的排斥作用，造成 N 原子上的孤对电子云向 N—H 键转移，使之 N 原子上的孤对电子云密度比  $\text{NH}_3$  中 N 原子上的孤对电子云密度小，其碱性减弱。

③联氨中氮原子的氧化数为 -2 价；N 原子为中心原子，其价层电子对为  $(5+2+1) \div 2 = 4$ ，即 N 原子杂化为  $\text{sp}^3$  杂化（不等性  $\text{sp}^3$  杂化）。

④由于联氨中 N—N 键不稳定，加之 N 呈低价，因此还原性很强，能被氧化剂氧化为稳定的  $\text{N}_2$ ： $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。若水为气态，则为熵增反应；若在常温下，则为熵减反应。

⑤  $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{AgNO}_3 \longrightarrow 4\text{Ag} \downarrow + \text{N}_2 + 4\text{HNO}_3$

需要指出的是：氧化还原反应产物如何，不妨把几种可能的产物均写出，看成是竞争反应。若产物结构对称，则产物内能低，反应放热多，即该种情况程度最大。上述反应中 N 被氧化的型体很多，只有  $\text{N}_2$  最稳定，其内能最低。

⑥偏二甲肼  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ： $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ 。

13. (2010 清华) 铬能形成很多配位化合物，如  $\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ ，其中 en 表示  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。问该物质同分异构体有几个？画出来。

**【解析】**  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  是一个双齿配体。配合物  $\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  为六配体，其结构应该为八面体。在书写配位化合物结构时要注意：对于双齿配体等多齿配体而言，不能够跨环，即只能在邻位，否则张力或位阻太大，不稳定。在此配合物中，几何异构体有两