

GAOKAOHUAXUE ZUIHOUYITI

高考化学



最后一题

主编 / 吴俊红



- 突出知识讲解
- 注重思路分析
- 讲究技巧点拨
- 旨在能力提高



BOK
—天下图书—

GAOKAOHUAXUE
ZUIHOUYITI



高考化学

最后一题

胡天胜 黄 勇 黎新川 李德胜
刘 畅 刘开福 梅兴平 余宗平
王卫华 吴俊红 吴宇航 张树全

图书在版编目(CIP)数据

高考化学最后一题/吴俊红主编. —重庆:重庆出版社,
2008.1(2012.1再版)

ISBN 978 - 7 - 5366 - 9276 - 3

I. 高… II. 吴… III. 化学课—高中—升学参考
资料 IV. G634.85

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 184765 号

高考化学最后一题

GAOKAO HUAXUE ZUIHOU YITI

吴俊红 主编

出版人:罗小卫

责任编辑:胡君梅

封面设计:ALLAN

版式设计:周永梅



重庆出版集团 出版
重庆出版社

重庆长江二路 205 号 邮政编码:400016 <http://www.cqph.com>

重庆科情印务有限公司印刷

重庆市天下图书有限责任公司发行 <http://www.21txbook.com>

重庆市渝北区财富大道 19 号财富中心财富三号 B 楼 8 楼

邮政编码:401121 电话:023-63659760, 63658927, 63659920

全国新华书店经销

开本: 787 mm × 1 092 mm 1/16 印张: 12 字数: 258 千

版次: 2012 年 1 月第 5 版 印次: 2012 年 1 月第 5 次印刷

书号: ISBN 978 - 7 - 5366 - 9276 - 3

定价: 22.00 元

版权所有,侵权必究

前 言

高考最后一题通常用来考查考生综合分析能力,鉴别考生内在潜力,决定考生能否上高考重点线。如何做好高考最后一题已经成为每位考生关注的焦点,为了满足广大考生的需求,我们特邀数名特级教师及长期从事高三教学的精英执笔编写了此套书,共分为数学、物理、化学三个分册。

本书收集了数十道最近几年全国各地高考中最具代表性的最后一题,体例科学、难度得当、知识性强、分析透彻,具体栏目如下:

[原题再现] 展示高考原题,让考生熟悉题目内容。

[知识点解读] 将考题所涉及的教材内容和知识要点进行梳理,对要点的内涵进行剖析,从知识的纵向和横向进行总结。

[思路点拨] 根据题目内容,恰当地设置疑问,启发考生思考,帮助考生准确理解题意,正确找出题目中的隐含条件、临界条件等关键因素。

[真题全解] 规范书写格式,培养考生的书面表达能力,提高得分率。

[补充例题] 通过与高考原题知识结构相关的例题,拓展考生的视野,提升考生的综合、归纳、辨析等能力。

[跟踪训练] 通过与高考原题神似的题目,供考生进行模拟演练,强化考生对所学知识的实际应用能力。

我们希望通过此书的出版,能够帮助广大考生取得优异的成绩,进入理想的大学!

编 者

2012年1月



第一篇 基本概念 基本理论

1. 2009 · 天津	1
2. 2010 · 福建	8
3. 2010 · 天津	14
4. 2011 · 重庆	23
5. 2011 · 江苏	32

第二篇 元素化合物及化学计算

1. 2009 · 北京	42
2. 2010 · 上海	52
3. 2010 · 重庆	59
4. 2011 · 上海	66

第三篇 有机化学

1. 2009 · 全国理综 I	75
2. 2009 · 浙江	85
3. 2010 · 全国 I	97
4. 2010 · 全国 II	105
5. 2011 · 福建	114
6. 2011 · 全国 II	122

第四篇 化学实验

1. 2009 · 山东	130
2. 2010 · 广东	139
3. 2010 · 安徽	146
4. 2011 · 新课标全国	155
5. 2011 · 山东	164

参考答案	173
------	-----

第一篇 基本概念 基本理论

1. 2009 · 天津



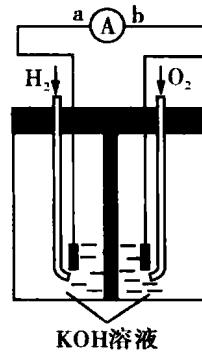
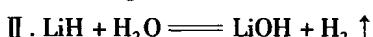
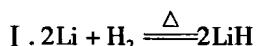
氢氧燃料电池是符合绿色化学理念的新型发电装置。下图为电池示意图，该电池电极表面镀了一层细小的铂粉。铂吸附气体的能力强，性质稳定。请回答：

(1) 氢氧燃料电池的能量转化主要形式是_____，在导线中电子流动方向为_____ (用 a、b 表示)。

(2) 负极反应式为_____。

(3) 电极表面镀铂粉的原因为_____。

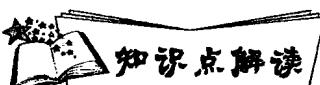
(4) 该电池工作时，H₂ 和 O₂ 连续由外部供给，电池可连续不断提供电能。因此，大量安全储氢是关键技术之一。金属锂是一种重要的储氢材料，吸氢和放氢原理如下：



① 反应 I 中的还原剂是_____，反应 II 中的氧化剂是_____。

② 已知 LiH 固体密度为 0.82 g/cm³。用锂吸收 224 L(标准状况) H₂，生成的 LiH 体积与被吸收的 H₂ 体积比为_____。

③ 由②生成的 LiH 与 H₂O 作用，放出的 H₂ 用作电池燃料，若能量转化率为 80%，则导线中通过电子的物质的量为_____ mol。



1. 原电池

(1) 含义：原电池是指将化学能转化为电能的装置。

(2) 形成原电池的条件

① 活动性不同的两个电极；

② 电解质溶液，且与两个电极形成闭合回路；

③ 电极之一能与电解质溶液自发地发生氧化还原反应。

(3) 电极名称和电极反应

① 正极：较不活泼的一极，多为较不活泼的金属(如 Cu、Pt、Au 等)或非金属(如 C 等)，电解质溶液中氧化性较强的阳离子得电子，发生还原反应，是电子流入的极；

高考化学最后一题

②负极：较活泼的一极，多为较活泼金属，电极本身失电子，发生氧化反应，是电子流出的极。

(4) 电极材料

①正极是可以导电的材料，金属、非金属、化合物均可；

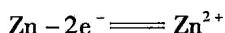
②负极必须是可以用作电极的导电的金属材料，且能与相应的电解质溶液自发发生氧化还原反应，惰性电极不能作负极。

(5) 化学原理

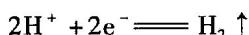
活泼金属作负极，本身失电子发生氧化反应；较不活泼的金属、非金属或化合物作正极，电解质溶液中氧化性较强的阳离子在负极上得电子被还原。

(6) 电极反应式：以电极为铜、锌，电解质溶液为稀 H_2SO_4 的原电池为例。

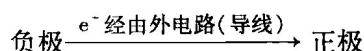
①负极 (Zn)：金属 Zn 失去电子，发生氧化反应。



②正极 (Cu)：电解质溶液中氧化能力相对较强的阳离子得到电子（或金属发生吸氧腐蚀时 O_2 得到电子），发生还原反应。



(7) 电子流向：电子由负极（较活泼的金属）经由外电路（导线），流入正极（电解质溶液中氧化能力较强的阳离子在此得电子被还原）。

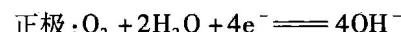
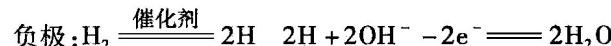


2. 燃料电池

(1) 氢氧燃料电池

①构造：电极材料一般为活化电极，具有很强的催化活性，如铂电极、活性炭碳电极等。电解质溶液一般为 40% 的 KOH 溶液。

②电极反应为：



③优点：高效低污染。

(2) 新型燃料电池

①构造：与其他电池不同，它不是把氧化剂、还原剂物质全部贮藏在电池内，而是在工作时，不断从外界输入，同时将电极反应产物不断排出电池；

②原料：甲烷、煤气、甲醇、氢气等作还原剂，空气、氧气、氯气等作氧化剂；

③优点：体积小，能量大，使用方便，不污染环境；

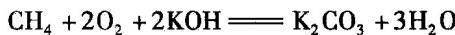
④电极反应式的写法：以甲烷、空气为原料，KOH 作电解质的燃料电池为例。

第一步，确定电极。通入氧气等氧化剂的极一定是正极，发生还原反应；通入甲烷等燃料的极一定是负极，发生氧化反应。

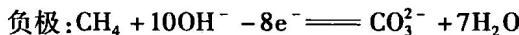
第二步，写出甲烷燃烧的化学方程式。



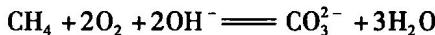
第三步，将电解质 KOH 作为反应物考虑进去，即为该燃料电池的总反应。



第四步,根据原电池电极反应原理,负极(即通入CH₄的极)发生氧化反应,正极(通入O₂的极)发生还原反应。



将两个电极的反应式叠加,即得该燃料电池的总反应的离子方程式:



3. 氧化还原反应的有关概念

(1) 氧化剂:在化学反应中得到电子的物质。氧化剂具有氧化性(即氧化还原剂或使还原剂被氧化的能力)。

还原剂:在化学反应中失去电子的物质。还原剂具有还原性(即还原氧化剂或使氧化剂被还原的能力)。

(2) 氧化产物:还原剂——失去电子(共用电子对偏离)——化合价升高——被氧化——发生氧化反应——对应的产物就是氧化产物。

还原产物:氧化剂——得到电子——化合价降低(共用电子对偏向)——被还原——发生还原反应——对应的产物就是还原产物。

(3) 失去电子的物质是还原剂,在反应中被氧化,表现为元素化合价升高;得到电子的物质是氧化剂,在反应中被还原,表现为元素化合价降低。对于给定的氧化还原反应,氧化反应和还原反应必然同时发生,如果没有还原剂失电子,氧化剂无从得到电子;如果没有氧化剂接受电子,还原剂也无从失去电子。

4. 气体摩尔体积

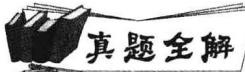
(1) 气体摩尔体积是指单位物质的量的气体所占的体积,符号是V_m,单位是L·mol⁻¹或m³·mol⁻¹。

(2) 在标准状况下,V_m取近似值22.4 L·mol⁻¹。

(3) 标准状况下,气体摩尔体积V_m=22.4 L·mol⁻¹的应用

①求标准状况下气体的体积,即V=n×V_m;

②与气体的摩尔质量M(g·mol⁻¹)和质量m的换算:V=n×V_m= $\frac{m}{M} \times V_m$ 。



思路点拨

问题1 什么叫原电池?

答:原电池是将化学能转化成电能的装置。

问题2 题目中图示的氢氧燃料电池工作时在导线中电子的流动方向是怎样的?

答:氢氧燃料电池的总反应为2H₂+O₂→2H₂O,其中从零价升高至+1价,失去电子,即电子从a经导线流向b。

问题3 怎样书写该氢氧燃料电池的电极反应式?

答:根据原电池电极确定的原则,正极是得到电子发生还原反应的一极,在该燃料电池中即

高考化学最后一题

是 O_2 得电子, 电极反应式为 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$; 负极为失去电子的一极, 在该燃料电池中即是 H_2 失电子生成 H^+ , 由于电解质溶液是 KOH 溶液, 故电极反应式左右应各加上 OH^- 为 $2H_2 + 4OH^- - 4e^- \rightarrow 4H_2O$ 。

问题 4 为什么要在该氢氧燃料电池的电极表面镀铂粉?

答: 铂粉与气体分子的接触面积大, 可以增大电极单位面积吸附 H_2 、 O_2 分子数, 从而加快电极反应速率。

问题 5 在用金属锂进行吸氢和放氢的两个反应中, 氧化剂和还原剂分别是什么?

答: 用金属锂进行吸氢和放氢的两个反应分别是 $2Li + H_2 \xrightarrow{\Delta} 2LiH$ 、 $LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2 \uparrow$, 在前一个反应中, 氧化剂和还原剂分别是 H_2 、 Li ; 在后一个反应中, 氧化剂和还原剂分别是 H_2O 、 LiH 。

问题 6 若用锂吸收 224 L(标准状况) H_2 , 生成的 LiH 体积与被吸收的 H_2 体积比是多少?

答: 标准状况下 224 L H_2 为 10 mol, 由反应 $2Li + H_2 \xrightarrow{\Delta} 2LiH$ 知生成了 20 mol LiH , 由于 LiH 固体密度为 0.82 g/cm³, 则生成的 LiH 体积与被吸收的 H_2 体积比是

$$\frac{V(LiH)}{V(H_2)} = \frac{\frac{m(LiH)}{\rho(LiH)}}{\frac{m(H_2)}{\rho(H_2)}} = \frac{\frac{20 \text{ mol} \times 8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}}{\frac{10 \text{ mol} \times 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{224 \text{ L} \times 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{L}^{-1}}} = \frac{1}{1148}$$

问题 7 将生成的 20 mol LiH 与 H_2O 作用, 放出的 H_2 用作电池燃料, 若能量转化率为 80%, 则导线中通过电子的物质的量是多少?

答: 根据反应 $LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2 \uparrow$ 可知, 放出 1 mol H_2 转移 2 mol 电子, 20 mol LiH 与 H_2O 作用, 理论上可放出 20 mol H_2 , 用作电池燃料时实际参加反应的 H_2 为 $20 \text{ mol} \times 80\% = 16 \text{ mol}$, 所以放出 16 mol H_2 转移 32 mol 电子。

答案:

- (1) 由化学能转化为电能, 由 a 到 b
- (2) $2H_2 + 4OH^- - 4e^- \rightarrow 4H_2O$ 或 $H_2 + 2OH^- - 2e^- \rightarrow 2H_2O$
- (3) 增大电极单位面积吸附 H_2 、 O_2 分子数, 加快电极反应速率
- (4) ① Li , H_2O
② $1/1148$ 或 8.71×10^{-4}
③ 32



补充例题

例 1 Zn-MnO₂ 干电池应用广泛, 其电解质溶液是 $ZnCl_2-NH_4Cl$ 混合溶液。

(1) 该电池的负极材料是_____。电池工作时, 电子流向_____ (填“正极”或“负极”)。

(2) 若 $ZnCl_2-NH_4Cl$ 混合溶液中含有杂质 Cu^{2+} , 会加速某电极的腐蚀, 其主要原因是_____. 欲除去 Cu^{2+} , 最好选用下列试剂中的(填代号)。

- a. NaOH b. Zn c. Fe d. $NH_3 \cdot H_2O$

(3) MnO_2 的生产方法之一是以石墨为电极, 电解酸化的 $MnSO_4$ 溶液。阴极的电极反应式是

_____。若电解电路中通过 2 mol 电子, MnO_2 的理论产量为 _____。

思路点拨

问题 1 在 Zn-MnO₂ 干电池中正极、负极分别是什么材料? 该电池在工作时, 电子流向哪一极?

答: 在原电池中, 正极是较不活泼的一极, 多为较不活泼的金属(如 Cu、Pt、Au 等)或非金属(如 C 等), 其电极材料是可以导电的材料, 金属、非金属、化合物均可, 电解质溶液中氧化性较强的阳离子得电子, 发生还原反应, 是电子流入的极; 负极是较活泼的一极, 多为较活泼金属, 其电极材料是可以用作电极的导电的金属材料, 且能与相应的电解质溶液自发发生氧化还原反应(惰性电极不能作负极), 电极本身失电子, 发生氧化反应, 是电子流出的极。在该 Zn-MnO₂ 干电池中正极、负极分别是 MnO₂、Zn; 该电池在工作时, 电子经导线流向正极。

问题 2 为什么在 ZnCl₂-NH₄Cl 混合溶液中含有杂质 Cu²⁺, 会加速某电极的腐蚀? 怎样除去 Cu²⁺?

答: 在 ZnCl₂-NH₄Cl 混合溶液中含有杂质 Cu²⁺, 锌就会与还原出来的 Cu 构成铜锌原电池而加快锌电极的腐蚀。因为除杂的基本原则是不能引入新的杂质, 所以应选用 Zn 将 Cu²⁺ 置换为单质而除去。

问题 3 用以石墨为电极电解酸化的 MnSO₄ 溶液的方法来生产 MnO₂, 其电极反应式分别是怎样的?

答: 根据电解原理, 用惰性材料做电极进行电解时, 阳离子移向阴极, 并在阴极上得电子而被还原, 发生还原反应; 阴离子移向阳极, 并在阳极上失去电子被氧化, 发生氧化反应。在本题中, H⁺ 在阴极上得电子, 发生还原反应, 生成氢气, 电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$; 而阳极发生的电极反应为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ 。

问题 4 若电解电路中通过 2 mol 电子, MnO₂ 的理论产量是多少?

答: 由 $\text{MnSO}_4 \sim \text{MnO}_2 \sim 2\text{e}^-$, 电解电路中通过 2 mol 电子理论上产生 1 mol MnO₂, 质量为 87 g。

答案:

(1) Zn(或锌) 正极 (2) 锌与还原出来的 Cu 构成铜锌原电池而加快锌的腐蚀 b (3) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow \quad 87 \text{ g}$

例 2 摩托罗拉公司最新研发了一种由甲醇和氧气及强碱作电解质溶液的新型手机电池, 电量可达现用锂电池的 10 倍, 且待机时间超过一个月。假定放电过程中, 甲醇完全氧化产生的 CO₂ 被充分吸收生成 CO₃²⁻。

(1) 该电池总反应的离子方程式为 _____;

(2) 甲醇所在的电极是 _____ 极, 电池在放电过程中溶液的 pH 将 _____ (选填“下降”或“上升”、“不变”); 若有 16 g 甲醇蒸气被完全氧化产生电能, 并利用该过程中释放的电能电解足量的 CuSO₄ 溶液(假设整个过程中能量总利用率为 80%), 则将产生标准状况下的 O₂ _____ L。

(3) 最近, 又有科学家制造出一种使用固体电解质的燃料电池, 其效率更高。一个电极通入空气, 另一个电极通入汽油蒸气。其中固体电解质是掺杂了 Y₂O₃ (Y: 钇) 的 ZrO₂ (Zr: 锆) 固体, 它在高温下能传导 O²⁻ 离子(其中氧化反应发生完全)。以丁烷(C₄H₁₀)代表汽油。

①电池的正极反应式为_____；

②放电时固体电解质里 O^{2-} 离子的移动方向是向_____极移动(选填“正”或“负”)。

思路点拨

问题1 在甲醇和氧气及强碱作电解质溶液的燃料电池中,甲醇所在的电极是哪一极?

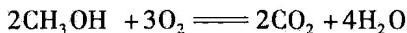
答:在原电池中,负极发生氧化反应,正极发生还原反应,显然,在甲醇和氧气及强碱作电解质溶液的燃料电池中,甲醇被氧化,甲醇所在的电极是正极。

问题2 怎样书写该电池总反应的离子方程式?

答:书写该燃料电池的总反应的离子方程式,步骤如下:

①第一步,确定原电池的电极。在该燃料电池中,甲醇所在的电极是负极,通入氧气的极是正极。

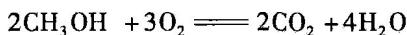
②第二步,写出甲醇燃烧的化学方程式。



③第三步,写出与强碱反应的离子方程式。



④第四步,将第二步和第三步的方程式进行“合并”,即得该燃料电池的总反应的离子方程式。注意,要将第三步的离子方程式两边分别乘以“2”,才能将第二步中方程式右边的“ 2CO_2 ”抵消。



“合并”后就得到该燃料电池的总反应的离子方程式为:

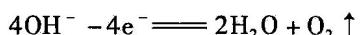


问题3 该燃料电池在放电过程中溶液的pH将发生怎样的变化?

答:从该燃料电池发生的总反应的离子方程式看,在放电过程中将不断消耗 OH^- ,导致 OH^- 的浓度逐渐减小,pH将下降。

问题4 若有16 g甲醇蒸气被完全氧化产生电能,并利用该过程中释放的电能电解足量的 CuSO_4 溶液(假设整个过程中能量总利用率为80%),则将产生标准状况下的 O_2 的体积是多少?

答:16 g甲醇的物质的量是0.5 mol,根据该燃料电池的总反应的离子方程式看,有2 mol甲醇被完全氧化产生电能,就有12 mol e^- 转移,那么,0.5 mol甲醇被完全氧化则有6 mol e^- 转移。电解 CuSO_4 溶液时,阳极将生成 O_2 ,电解过程中能量总利用率为80%,由阳极的电极反应式:



$$4 \text{ mol} \quad 22.4 \text{ L}$$

$$6 \text{ mol} \times 80\% \quad V(\text{O}_2)$$

$$\text{可得 } V(\text{O}_2) = 26.88 \text{ L}$$

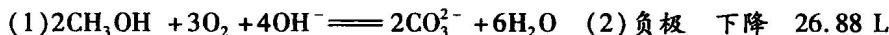
问题5 在汽油和氧气及固体电解质的燃料电池中,正极反应式是什么?放电时固体电解质里 O^{2-} 向哪一极移动?

答:在汽油和氧气及固体电解质的燃料电池中,正极是通入氧气那一极,发生还原反应,其电极反应式是 $\text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ 。

原电池一旦工作,就相当于一个电解池,电解池中阴极是与电源负极直接相连的一极,阳极是与电源正极直接相连的一极,所以,放电时电解池的阴极,就是原来原电池中的“正极”(它与

原电池即电源的负极相连),而阳极则是原来原电池中的“负极”(它与原电池即电源的正极相连),放电时,固体电解质中阳离子向电解池的阴极移动,阴离子向电解池的阳极移动,故在该燃料电池中,固体电解质里 O^{2-} 应该向负极(电解池的阳极)移动。

答案:



1-1 市场出售的“热敷袋”其中的成分主要是铁粉、碳粉、木屑和少量氯化钠、水等。热敷袋用塑料袋密封,使用时从袋中取出轻轻揉搓就会放出热量,用完后袋内有大量铁锈生成。回答下列问题:

(1) 热敷袋放出的热是来自_____。

(2) 碳粉和氯化钠的作用分别是_____、_____。

(3) 写出有关的电极反应式_____、_____。

1-2 科学家认为,氢气是一种高效而无污染的理想能源。近几十年来,对以氢气作为未来的动力燃料氢能源的研究获得了迅速发展。

(1) 为了有效发展民用氢能源,首先必须制得廉价的氢气。下列可供开发又较经济且资源可持续利用的制氢气的方法是_____。(选填字母)

A. 以石油、天然气为原料 B. 金属和稀硫酸反应 C. 光解海水 D. 电解水

(2) 氢气易燃易爆,贮运安全已成为影响它广泛进入民用的一大因素。已知氢气的热值为 $143 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。则氢气燃烧生成液态水的热化学方程式为_____。

(3) 氢气除直接用作燃料外,还可用于生产各种电池。氢镍电池是一种应用广泛的可充电电池,它可以取代会产生镉污染的镉镍电池。氢镍电池的总反应为 $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{NiO(OH)} \xrightarrow[\text{充电}]{\text{放电}} \text{Ni(OH)}_2$ 。则该电池作为电源使用时,负极上放电的物质是_____。

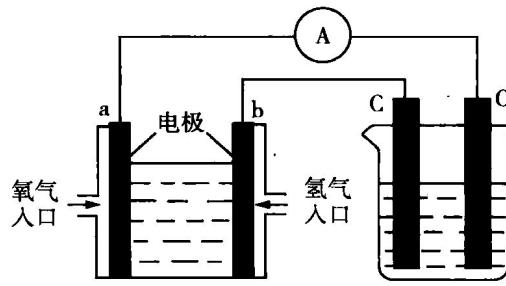
(4) 氢氧燃料电池能量转化率高,具有广阔的发展前景。现用氢氧燃料电池进行右图所示实验:

① 氢氧燃料电池中,正极的电极反应式为_____。

② 在右图装置中盛有 $100 \text{ mL}, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液,当某一石墨电极的质量增加 1.08 g 时,则此时该装置中溶液的 $\text{pH} =$ _____。

1-3 有A、B、C、D、E五种短周期元素,它们的原子序数依次增大,其中B是地壳中含量最多的元素。已知A、C及B、D分别是同主族元素,且B、D两元素原子核内质子数之和是A、C两元素原子核内质子数之和的2倍;在处于同周期的C、D、E三种元素中,E的原子半径最小;通常条件下,五种元素的单质中有三种气体,两种固体。

(1) 从上述五种元素中,两两组合能形成多种原子数之比为 $1:1$ 的化合物,请写出两种原子数之比为 $1:1$ 的离子化合物的电子式_____、_____。



(2) 将 E 单质通入 A、B、C 三种元素组成的化合物的水溶液中, 写出反应的化学方程式: _____。

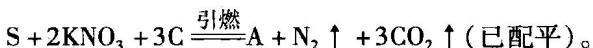
(3) 写出两种均含 A、B、C、D 四种元素的化合物在溶液中相互反应、且生成气体的离子方程式: _____。

(4) 用 A 单质和 B 单质可制取气体燃料电池, 该电池用多孔的惰性电极浸入浓 KOH 溶液中, 两极分别通入 A 单质和 B 单质。写出该电池的电极反应方程式: 负极: _____; 正极: _____。

2. 2010 · 福建



(1) 中国古代四大发明之一——黑火药, 它的爆炸反应为:



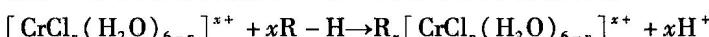
①除 S 外, 上列元素的电负性从大到小依次为 _____。

②在生成物中, A 的晶体类型为 _____, 含极性共价键的分子的中心原子轨道杂化类型为 _____。

③已知 CN^- 与 N_2 结构相似, 推算 HCN 分子中 σ 键与 π 键数目之比为 _____。

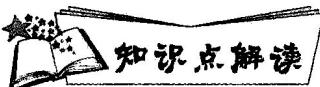
(2) 原子序数小于 36 的元素 Q 和 T, 在周期表中既处于同一周期又位于同一族, 且原子序数 T 比 Q 多 2。T 的基态原子外围电子(价电子)排布为 _____, Q^{2+} 的未成对电子数是 _____。

(3) 在 $CrCl_3$ 的水溶液中, 一定条件下存在组成为 $[CrCl_n(H_2O)_{6-n}]^{x+}$ (n 和 x 均为正整数) 的配离子, 将其通过氢离子交换树脂(R-H), 可发生离子交换反应:



交换出来的 H^+ 经中和滴定, 即可求出 x 和 n , 确定配离子的组成。

将含 0.0015 mol $[CrCl_n(H_2O)_{6-n}]^{x+}$ 的溶液, 与 R-H 完全交换后, 中和生成的 H^+ 需浓度为 0.1200 mol \cdot L $^{-1}$ NaOH 溶液 25.00 mL, 该配离子的化学式为 _____。



1. 电负性

(1) 电负性是衡量元素原子在化合物中吸引电子的能力大小的一种物理量。

(2) 电负性的意义: 指定氟的电负性为 4.0, 并以此为标准确定其他元素的电负性。元素电负性数值的大小可用于衡量元素的金属性与非金属性的强弱。一般认为, 电负性大于 1.8 的元素为非金属元素, 电负性小于 1.8 的元素是金属元素。

(3) 主族元素的电负性变化规律:

同一周期从左到右, 主族元素电负性逐渐增大, 表明其吸引电子的能力逐渐增强, 金属性逐渐减弱, 非金属性逐渐增强。

同一主族从上到下,元素电负性呈现减小趋势,表明其吸引电子的能力逐渐减弱,金属性逐渐增强,非金属性逐渐减弱。

(4) 电负性与化学键的类型:一般认为,如果两个成键元素原子间的电负性差值大于1.7(个别文献书是2.0,下同),它们之间通常形成离子键;如果两个成键原子间的电负性差值小于1.7,它们之间能常形成共价键。

2. 晶体类型

根据构成晶体的微粒种类、微粒之间的作用力,晶体分为离子晶体、分子晶体、原子晶体、金属晶体四种,要了解构成各类晶体的微粒种类、微粒之间的作用力、物理性质等。

3. 杂化轨道理论(美国化学家鲍林于1931年提出)

(1) 原子轨道的杂化只有在形成分子的过程中才会发生,孤立的原子是不可能发生杂化的。分子的形成过程中,通常存在电子的激发、杂化和轨道重叠等过程。

(2) 杂化前后轨道数目守恒,即参与杂化的原子轨道数目等于杂化原子轨道数目。

(3) 只有能量相近的轨道才能杂化(如:2s2p),杂化轨道成键时要满足化学键间最小排斥原理,从而决定了杂化轨道间的夹角,也决定了分子的空间构型。

(4) 杂化轨道所形成的化学键一定全部为 σ 键。

(5) 杂化轨道的类型:按参加杂化的原子轨道种类,轨道的杂化有sp和spd两种主要类型。按杂化后形成的几个杂化轨道的能量是否相同,轨道的杂化可分为等性杂化和不等性杂化。

①sp型杂化:能量相近的ns轨道和np轨道之间的杂化称为sp型杂化。按参加杂化的s轨道、p轨道数目的不同,sp型杂化又可分为sp、 sp^2 、 sp^3 三种杂化。

sp杂化:由1个s轨道和1个p轨道组合成2个sp杂化轨道的过程称为sp杂化,所形成的轨道称为sp杂化轨道。每个sp杂化轨道均含有 $\frac{1}{2}$ 的s轨道成分和 $\frac{1}{2}$ 的p轨道成分。为使相互间的排斥能最小,轨道间的夹角为 180° 。当2个sp杂化轨道与其他原子轨道重叠成键后就形成直线型分子。例如:CO₂中的碳原子、H—C≡N中的碳原子、BeF₂分子中的铍原子等等都是sp杂化。

sp^2 杂化:由1个s轨道与2个p轨道组合成3个 sp^2 杂化轨道的过程称为 sp^2 杂化。每个 sp^2 杂化轨道含有 $\frac{1}{3}$ 的s轨道成分和 $\frac{2}{3}$ 的p轨道成分,为使轨道间的排斥能最小,3个 sp^2 杂化轨道呈正三角形分布,夹角为 120° 。当3个 sp^2 杂化轨道分别与其他3个相同原子的轨道重叠成键后,就形成正三角形构型的分子。

sp^3 杂化: sp^3 杂化轨道是由1个s轨道和3个p轨道组合成4个 sp^3 杂化轨道的过程称为 sp^3 杂化。每个 sp^3 杂化轨道含有 $\frac{1}{4}$ 的s轨道成分和 $\frac{3}{4}$ 的p轨道成分。为使轨道间的排斥能最小,4个顶角的 sp^3 杂化轨道间的夹角均为 $109^\circ 28'$ 。当它们分别与其他4个相同原子的轨道重叠成键后,就形成正四面体构型的分子。

②spd型杂化:能量相近的(n-1)d与ns,np轨道或ns,np与nd轨道组合成新的dsp或spd型杂化轨道的过程可统称为spd型杂化。一般这种类型的杂化比较复杂,它们通常存在于过渡元素形成的化合物中。

③等性杂化和不等性杂化:

等性杂化：杂化后所形成的几个杂化轨道所含原来轨道成分的比例相等，能量完全相同，这种杂化称为等性杂化 (equivalent hybridization)。通常，若参与杂化的原子轨道都含有单电子或都是空轨道，其杂化是等性的。如上述的三种 sp 型杂化，即 BeCl_2 、 BF_3 和 CH_4 分子中的中心原子分别为 sp 、 sp^2 和 sp^3 等性杂化。在配离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中，中心原子分别为 d^2sp^3 和 sp^3d^2 等性杂化。

不等性杂化：杂化后所形成的几个杂化轨道所含原来轨道成分的比例不相等而能量不完全相同，这种杂化称为不等性杂化 (nonequivalent hybridization)。通常，若参与杂化的原子轨道中，有的已被孤对电子占据，其杂化是不等性的。

4. σ 键与 π 键

根据原子轨道重叠方式的不同，共价键可分为 σ 键和 π 键。

(1) σ 键：原子轨道沿键轴方向“头碰头”重叠。如： H_2 分子中的 s-s 重叠， HCl 分子中的 s-p 重叠， Cl_2 分子中的 p_x-p_x 重叠。

(2) π 键：原子轨道沿键轴方向“肩并肩”重叠，如： $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 中的 p_y-p_y 。

(3) 一般来说 π 键的轨道重叠程度比 σ 键的重叠程度要小，能量要高，因而不如 σ 键稳定。即是说， σ 键键能较大，可沿键轴自由旋转，键的极化性较小； π 键键能较小，不能旋转，键的极化性较大。

(4) 共价单键一般为 σ 键，在共价双键和叁键中除了一个 σ 键外，其余的为 π 键。

(5) σ 键在直线上相互重叠，沿成键轨道方向结合。 π 键相互平行而重叠，沿成键轨道平行方向。

(6) σ 键重叠程度大，有对称轴，呈圆柱形对称分布，电子云密集在两个原子之间，对称轴上电子云最密集。

π 键重叠程度较小，分布成块状，通过键轴有一个对称面，电子云较扩散，分布在分子平面上、下两部分，对称面上电子云密集最小。

5. 外围电子(价电子、特征)排布

即最外电子层的电子排布式。

6. 配合物

(1) 含义：由可以给出孤对电子或多个不定域电子的一定数目的离子或分子（称为配体）和具有接受孤对电子或多个不定域电子的空位的原子或离子（统称为中心原子）按一定的组成和空间构型所形成的化合物。“不定域电子”指 π 电子，“空位”指空轨道。

(2) 配合物的组成

通常把配位化合物分为内界和外界两个部分。内界是配离子，外界是反离子，内界和外界之间以离子键结合。



思路点拨

问题 1 元素 C、N、O、K 的电负性大小关系如何？

答：K 为活泼金属，电负性比较小；C、N、O 在同周期，非金属性逐渐增强，电负性也逐渐增大。

问题2 黑火药发生爆炸反应的生成物有哪些？形成的晶体分别属于什么类型？

答：黑火药发生爆炸反应的生成物有 N_2 、 CO_2 、 K_2S ，其中 N_2 、 CO_2 是共价物质，形成的晶体属于分子晶体，而 K_2S 是离子化合物，形成的晶体属于离子晶体。

问题3 黑火药发生爆炸反应的生成物中，含有极性共价键的分子是什么？其中心原子轨道杂化属于什么类型？

答：含极性共价键的分子是 CO_2 。在 CO_2 分子中，中心原子碳原子采用sp杂化轨道与氧原子成键。C原子的两个sp杂化轨道分别与一个O原子生成两个σ键。

问题4 怎样推算 HCN 分子中σ键与π键数目之比？

答：由于 HCN 中 CN^- 与 N_2 结构相同，含有三个键，一个σ键和两个π键；另外H原子和C原子之间形成一个σ键，所以 HCN 分子中σ键与π键数目之比为2:2，即为1:1。

问题5 如何推断元素Q和T？其中T的基态原子外围电子（价电子）排布是什么？ Q^{2+} 的未成对电子数是多少？

答：由题目条件可知，元素Q和T的原子序数都小于36，且在周期表中既处于同一周期又位于同一族，显然只能是Ⅷ族元素；又因为原子序数T比Q多2，可以确定T为Ni，Q为Fe，所以，T即Ni的基态原子外围电子（价电子）排布为 sd^84s^2 ， Q^{2+} 即 Fe^{2+} 的未成对电子数是4。

问题6 怎样推断题中配合物的配离子的化学式？

答：中和生成的 H^+ 需浓度为0.1200 mol·L⁻¹NaOH溶液25.00 mL，则 H^+ 的物质的量

$$n(H^+) = c \times V = 0.1200 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.0030 \text{ mol}$$

$$\text{故 } x = \frac{0.003 \text{ mol}}{0.0015 \text{ mol}} = 2$$

又Cr的化合价为+3价， $x=2$ ，可知 $n=1$ ，即该配离子的化学式为 $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$ 。

答案：

(1) ①O>N>C>K ②离子晶体 sp ③1:1

(2) sd^84s^2 4

(3) $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$



补充例题

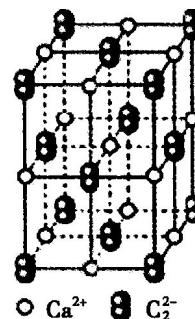
例1 乙炔是有机合成工业的一种原料。工业上曾用 CaC_2 与水反应生成乙炔。

(1) CaC_2 中 C_2^{2-} 与 O_2^{2+} 互为等电子体， O_2^{2+} 的电子式可表示为_____；1 mol O_2^{2+} 中含有的π键数目为_____。

(2) 将乙炔通入 $[Cu(NH_3)_2]Cl$ 溶液生成 Cu_2C_2 红棕色沉淀。 Cu^+ 基态核外电子排布式为_____。

(3) 乙炔与氢氰酸反应可得丙烯腈($H_2C=CH-C\equiv N$)。丙烯腈分子中碳原子轨道杂化类型是_____；分子中处于同一直线上的原子数目最多为_____。

(4) CaC_2 晶体的晶胞结构与 $NaCl$ 晶体的晶胞结构相似(如右图所示)，但 CaC_2 晶体中哑铃形 C_2^{2-} 的存在，使晶胞沿一个方向拉长。 CaC_2 晶体中1个 Ca^{2+} 周围距离最近的 C_2^{2-} 数目为_____。



高考化学最后一题

思路点拨

问题1 什么是等电子体？等电子体有什么特点？怎样表示 O_2^{2+} 的电子式？

答：原子数相同、电子总数相同的分子，互称为等电子体。等电子体的结构相似、物理性质相近。由于 C_2^{2-} 与 O_2^{2+} 互为等电子体，故 O_2^{2+} 的电子式可表示为 $[:O\cdots O:]^{2+}$ 。

问题2 在1 mol O_2^{2+} 中含 π 键的数目是多少？

答：根据所学知识，在任何两个原子间首先形成 σ 键，且两个原子之间只能形成唯一的一个 σ 键； σ 键可以单独存在，并存在于任何含共价键的分子或离子中，而 π 键不能单独存在，必须与 σ 键共存，可存在于双键和叁键中。故1 mol O_2^{2+} 中含有 $2N_A$ 个 π 键。

问题3 怎样书写 Cu^+ 基态核外电子排布式？

答： Cu 为29号元素，根据核外电子排布规律， Cu 基态原子的电子排布式是 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}3s^1$ ，故 Cu^+ 基态电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$ 。

问题4 丙烯腈分子中碳原子轨道杂化是什么类型？分子中处于同一直线上的原子数目最多为多少？

答：通过分析丙烯腈的结构可知，碳原子的杂化轨道有两种类型，分别是 sp 和 sp^2 杂化，丙烯腈分子中处于同一直线上的原子最多有3个。

问题5 在 CaC_2 晶体中1个 Ca^{2+} 周围距离最近的 C_2^{2-} 数目是多少？

答：虽然 CaC_2 晶体的晶胞结构与 $NaCl$ 晶体的晶胞结构相似，但依据 CaC_2 晶体的晶胞结构示意图可以看出， CaC_2 晶体中哑铃形 C_2^{2-} 的存在，使晶胞沿一个方向拉长，1个 Ca^{2+} 周围距离最近的 C_2^{2-} 有4个。

答案：

(1) $[:O\cdots O:]^{2+}$ $2N_A$ (2) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$

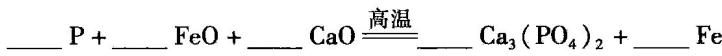
(3) sp 杂化、 sp^2 杂化 3 (4)4

例2 金属钙线是炼制优质钢材的脱氧脱磷剂。某钙线的主要成分为金属M和Ca，并含有3.5%（质量分数） CaO 。

(1) Ca元素在周期表中位置是_____，其原子结构示意图为_____。

(2) Ca与最活泼的非金属元素A形成化合物D，D的电子式为_____，D的沸点比A与Si形成的化合物E的沸点_____。

(3) 配平用钙线氧脱磷的化学方程式：



(4) 将钙线试样溶于稀盐酸后，加入过量 $NaOH$ 溶液，生成白色絮状沉淀并迅速变成灰绿色，最后变成红褐色 $M(OH)_n$ ，则金属M为_____，检测 M^{n+} 的方法是_____（用离子方程式表示）。

(5) 取1.6 g钙线试样，与水充分反应，生成224 mL H_2 （标准状况），再向溶液中通入适量的 CO_2 ，最多能得到 $CaCO_3$ _____g。

思路点拨

问题1 在周期表中Ca元素位于什么位置？其原子结构示意图怎样书写？

答：Ca元素是20号元素，在周期表中位于第四周期，第ⅡA族，其原子结构示意图