

南京市 2024 届高三化学考前复习资料

编写说明

高三年级第二次模拟考试之后到高考前的一个月时间，是高三复习的关键时期，为了帮助全市高三化学教师和学生把握复习重点，提高复习效率，组织编写了这本高三化学考前复习资料。

本届考前复习资料分成基础提升篇和综合训练篇。针对考点和前期复习遗留的问题，聚焦化学核心素养，瞄准提升空间，精选复习功能强大的典型题目，进行专题强化、归纳概括、拓展训练。

基础提升篇按照江苏新高考题型分类编写，每个专题包含品读高考、高考纵览和经典再现三个子栏目，聚焦 2021-2023 年高考及两次适应性考试考查的基本思路，所选题目力求典型，有利于学生强化必备知识、关键能力、学科素养和核心价值，达到查漏补缺、纠正错误、举一反三的目的。

综合训练篇包含两道综合题——无机流程与实验综合题、有机与结构综合题，力求在新情境中较完整地呈现学科核心主干知识和基本思想方法。

本次修订分工（题号参照 2023 年江苏高考化学试题）：

王娟娟：14 题（无机物及其应用）+选择题 1、2、4、5

袁朝英：15 题（有机化学综合）+选择题 7、8、9

陈思明：16 题（化学实验与计算）+选择题 3、11

吕永秀：17 题（化学反应原理综合）+选择题 6、10、12、13

崔邑诚：无机流程与实验综合题

许英慧、张中阳：有机与结构综合题

审读：陈廷俊、厉业余、曹坤、张玉娟。

由于编写时间紧迫，难免存在疏漏之处。恳请师生将发现的问题及时反馈，以便于进一步完善和分享。

南京市教学研究室 田琪

2024 年 5 月

目 录

一、化学与科学、技术、社会、环境.....	1
二、化学用语.....	3
三、实验装置与操作.....	4
四、元素周期表、元素周期律.....	8
五、物质结构与性质.....	9
六、化学反应的表征.....	13
七、物质的性质与用途.....	15
八、物质的转化关系.....	17
九、有机物结构和性质.....	19
十、化学反应的方向、快慢、限度及绿色化.....	21
十一、简单实验方案的设计与评价.....	23
十二、电解质溶液中的离子浓度与平衡.....	29
十三、化学反应体系条件综合分析.....	31
十四、无机物及其应用.....	34
十五、有机化学综合.....	41
十六、化学实验与计算.....	46
十七、化学反应原理综合.....	52

第一部分 选择题

一、化学与科学、技术、社会、环境

【品读高考】

1—1. (2023·江苏)我国提出 2060 年实现碳中和的目标,体现了大国担当。碳中和中的碳是指

- A. 碳原子 B. 二氧化碳 C. 碳元素 D. 含碳物质

【答案解析】B

碳中和中的碳是指二氧化碳,减少二氧化碳的排放和充分利用二氧化碳转化为其他物质是碳中和的核心,故选 B。

【高考纵览】

围绕与化学应用相关的古今成就和社会热点设置选项,判断其中的化学基本原理、物质成分,体现科学精神与社会责任。

热点的关注:新材料的研发和利用、古代文明中化学知识、碳减排和碳中和、航天材料、高分子材料、新能源的开发利用、环境治理、工业“三废”处理、汽车尾气、室内污染、食品污染、正确使用食品添加剂、PM_{2.5}、重金属污染。

典型物质的关注: H₂O、Si、SiO₂、SiC、AlN、SO₂、CO₂、碳纤维、石墨烯等。

(1)化学与材料

材料		组成或性质
天然纤维	棉、麻	富含多糖纤维素,只含 C、H、O 三种元素
	蚕丝、羊毛	主要成分为蛋白质,灼烧时有烧焦羽毛的气味
人造纤维		将天然纤维(木材、甘蔗渣)经过化学加工处理后得到的产品
合成纤维		以石油、煤、天然气和农副产品作原料加工制得单体,单体经聚合反应制成的高分子化合物,如六大纶
金属材料		由一种金属与其他金属(或非金属)熔合而成的具有金属特性的物质
无机非金属材料		传统无机非金属材料:多为硅酸盐材料如玻璃、陶瓷、水泥 新型无机非金属材料: ①高纯度含硅元素材料:如单晶硅(制芯片、硅太阳能电池)、二氧化硅(制光导纤维)等; ②新型陶瓷:如 SiC、Si ₃ N ₄ ; 钛酸盐、锆酸盐; Al ₂ O ₃ 、AlN、CaF ₂ 等; ③碳纳米材料:如富勒烯、碳纳米管、石墨烯
高分子材料		通用高分子材料:塑料、合成纤维、合成橡胶、黏合剂、涂料等; 功能高分子材料:高分子分离膜、导电高分子、医用高分子、高校吸水性树脂等

(2)绿色化学与环境保护

绿色化学：核心是利用化学原理从源头上减少和消除工业生产对环境的污染；原则是原子利用率为 100%。

环境保护需要防治的问题：

污染名称	主要污染物及形成原理
PM2.5	大气中直径小于或等于 2.5 微米的颗粒物，也称为可入肺颗粒物
雾霾	SO ₂ 、NO _x 和可吸入颗粒物与雾气结合的混合物
光化学烟雾	机动车尾气中的碳氢化合物和氮氧化物在光照条件下生成复杂的污染物
臭氧空洞	NO _x 、氟氯代烷等与臭氧发生作用，导致了臭氧层的损耗
酸雨	SO ₂ 导致硫酸型酸雨，NO _x 导致硝酸型酸雨
水体污染	化肥、农药的过度使用，工业“三废”和生活污水的随意排放。水体富营养化可引起“水华”或“赤潮”
温室效应	化石燃料的大量使用，大气中 CO ₂ 气体大量增加，使地表温度上升的现象
白色污染	各种塑料垃圾对环境所造成的污染，它们很难降解，会破坏土壤结构

(3)资源利用与可持续发展

常规能源：煤、石油和天然气。

新能源：太阳能、氢能、风能、地热能、海洋能、核能和生物质能等。

煤和石油的综合利用：

石油的分馏	物理变化，得到石油气、汽油、煤油、柴油、重油等
石油的裂化	化学变化，获得更多轻质油，特别是汽油
石油的裂解	化学变化，获得短链气态烃，如乙烯、丙烯、甲烷等
煤的干馏	化学变化，将煤隔绝空气加强热，得到焦炉气、煤焦油、焦炭等
煤的气化	化学变化，将煤转化为可燃性气体的过程，主要是 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \xrightarrow{\text{高温}} \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$
煤的液化	化学变化，把煤转化为液体燃料（如甲醇）的过程

【经典再现】

1—2. 下列说法正确的是_____。

- (1)“天宫二号”空间站的太阳能电池帆板，其主要材料含有二氧化硅
- (2)2022 年北京冬奥会开幕式演出服用到的石墨烯发热材料属于有机高分子材料
- (3)制造 5G 芯片的氮化铝晶圆属于无机非金属材料
- (4)C919 国产大飞机风挡结构部分使用的有机玻璃属于硅酸盐材料
- (5)婴幼儿纸尿裤中含有聚丙烯酸钠树脂，其具有高吸水性能
- (6)聚乳酸可用于制取生物可降解塑料，用 CO₂ 合成可降解的聚碳酸酯塑料，都能减少“白色污染”
- (7)增加燃煤发电厂烟囱的高度，可以减少对大气的污染
- (8)油脂属于天然高分子化合物
- (9)纤维素可以为运动员提供能量
- (10)用氢气做环保燃料电池的燃料，有利于“碳达峰、碳中和”

(11)我国科学家在国际上首次实现从 CO_2 到淀粉的全合成，有助于实现“碳中和”

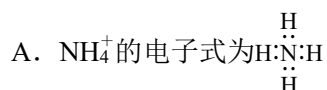
(12)我国实现了高性能纤维锂离子电池的规模化制备，该电池放电时将化学能转化为电能

【参考答案】(3)(5)(6)(10)(11)(12)

二、化学用语

【品读高考】

2-1. (2023·江苏)反应 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 = \text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 应用于石油开采。下列说法正确的是



B. NO_2^- 中 N 元素的化合价为 +5

C. N_2 分子中存在 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键



D. H_2O 为非极性分子

【答案解析】C

A. NH_4^+ 的电子式为 $[\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}:\text{H}]^+$ ，A 错误；B. NO_2^- 中 N 元素的化合价为 +3，B 错误；C. N_2

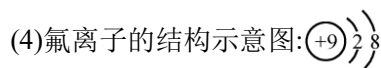
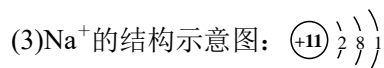
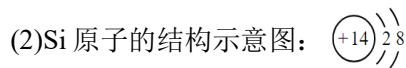
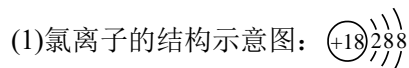
分子中存在 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键，C 正确；D. H_2O 为 V 形分子，分子中正负电荷中心未重合，为极性分子，D 错误。

【高考纵览】

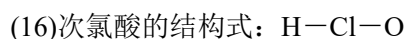
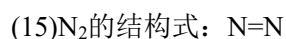
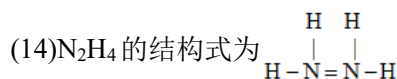
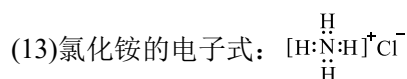
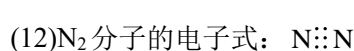
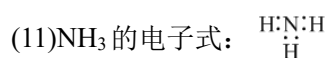
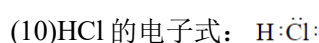
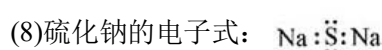
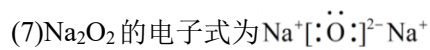
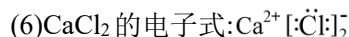
选项	注意要点	
核素 符号	质子数、中子数、质量数之间的关系	
	核素的符号表达	
	质子数与元素符号的对应关系	
电子式	离子键	常见简单离子的组合： Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 O^{2-} 等
		原子团的出现： NH_4^+ 、 OH^- 、 O_2^{2-} 等
		既含离子键又含共价键： NH_4Cl 、 Na_2O_2 、 NaOH 等
	共价键	氢化物： CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、 HCl 等
		含多重键的物质： N_2 、 CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_2 等
		复杂化合物： CH_2O 、 COCl_2 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 CCl_4 等 (注意 O、N、Cl 等原子的孤对电子) 如： NF_3 的电子式错写为 $\text{F}:\overset{\text{F}}{\underset{\text{F}}{\text{N}}}:\text{F}$ 、 CH_2F_2 的电子式错写为 $\text{H}:\overset{\text{F}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}:\text{F}$ ， 均未标出孤对电子。
原子结构示意图	当原子变为离子时，核电荷数不发生改变 离子的核外电子排布满足稳定结构	
有机物的结构简式	官能团在苯环上的位置	
	官能团中各原子与苯环连接的顺序(如： $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等)	
球棍模型和 空间充填模型	如甲烷的球棍模型为  、空间填充模型为 	
概念辨析	分子式、实验式、结构式、结构简式、键线式等	

【经典再现】

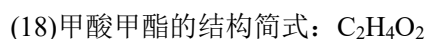
2-2. 下列化学用语或表达方式正确的是_____。



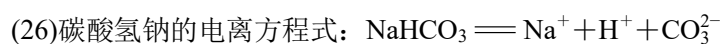
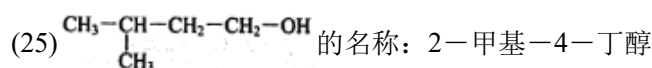
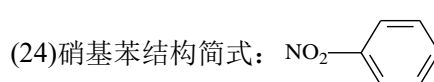
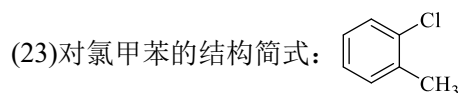
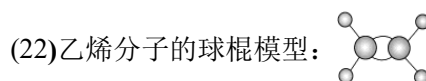
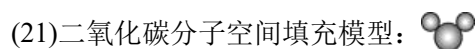
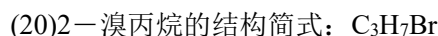
(5) P_4 中的共价键类型: 非极性键



(17) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}$ 分子中含 3 个 σ 键



(19) H_2O 的空间构型为直线形

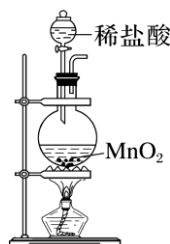


【参考答案】(4)(5)(10)(22)

三、实验装置与操作

【品读高考】

3-1. (2023·江苏)实验室制取 Cl_2 的实验原理及装置均正确的是



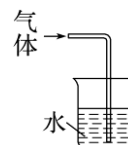
A. 制取 Cl_2



B. 除去 Cl_2 中的 HCl



C. 收集 Cl_2



D. 吸收尾气中的 Cl_2

【答案解析】C

A 项，浓盐酸与 MnO_2 共热反应制取氯气，图示错误。

B 项，用饱和食盐水除去 Cl_2 中的 HCl 时导气管应“长进短出”，图示错误。

C 项， Cl_2 的密度比空气大，应用向上排空气法收集，图示正确。

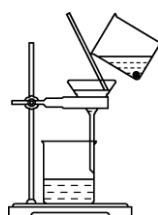
D 项，多余的 Cl_2 应用 NaOH 溶液吸收，防止污染空气，图示错误。

【高考纵览】

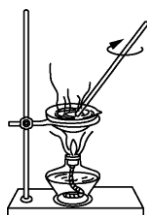
(一)2021~2023 年高考及两次适应性考试对应试题的考查基本思路

	2021A	2021B	2021 高考	2022 高考	2023 高考
情景素材	实验室制取 NH_3	模拟侯氏制碱	由废铜屑制取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	实验室制取 SO_2	实验室制取 Cl_2
核心考点	生成 NH_3 干燥 NH_3 收集 NH_3 吸收 NH_3	生成 CO_2 净化 CO_2 制备 NaHCO_3	油污的去除 Cu 与 H_2O_2 反应 过滤操作 结晶操作	制取 SO_2 制取 SO_2 水溶液 吸收 SO_2 酸性检验	制取 Cl_2 净化 Cl_2 收集 Cl_2 吸收 Cl_2

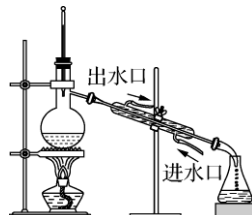
化学实验装置与操作类选择题的解答，首先必须明确实验目的，有效回忆起在化学实验中自己所进行的实验操作，并充分调用已有化学知识、准确获取题中关键信息、综合分析实验相关要素。解决此类试题首先必须明确实验目的，再依据实验目的，全面分析“必需的试剂和仪器、合理的实验装置、规范的实验操作、相关的反应物和生成物的性质、科学的条件控制”等，许多实验还需要从绿色环保等方面考虑，从而确定正确的选项。

(二)要点归纳**1. 常见物质的分离、提纯与装置**

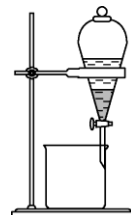
过滤



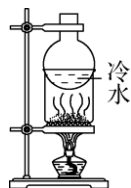
蒸发



蒸馏



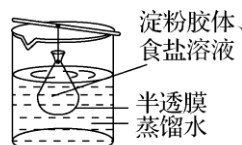
萃取和分液



升华



灼烧

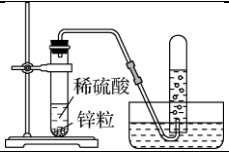
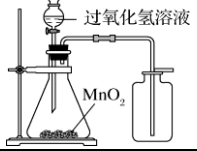

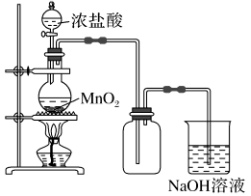

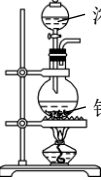
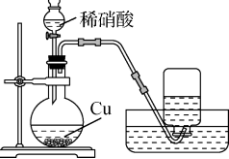
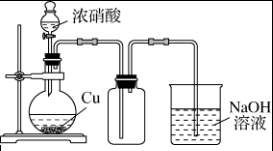
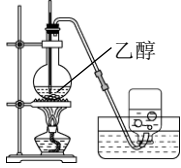
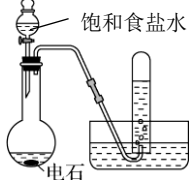


渗析



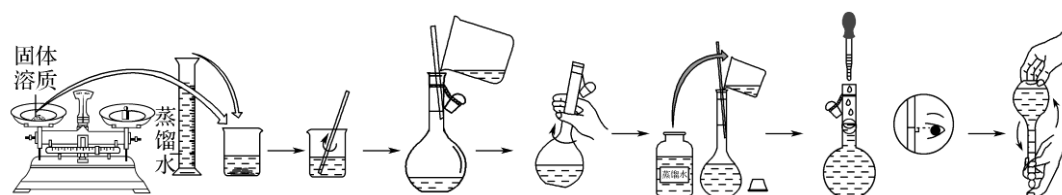
减压过滤

2. 常见气体制备装置

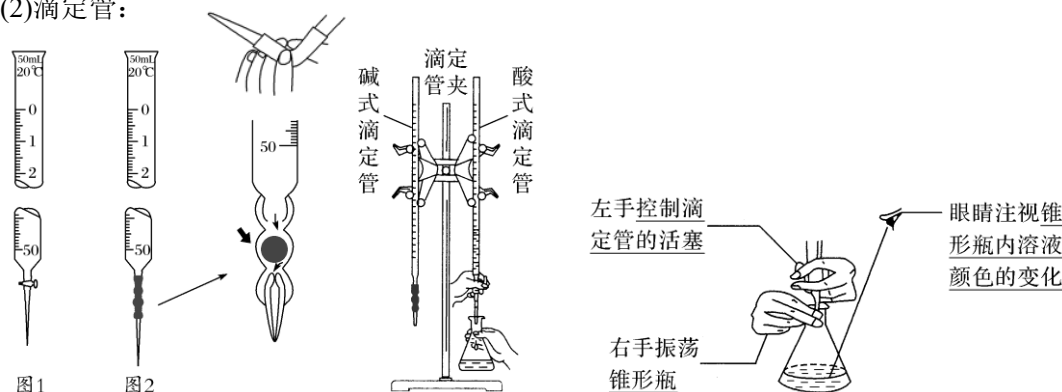
气体	典型制备装置	净化方法	收集方法	吸收方法	检验方法
H ₂		除水(略)	向下排空气法 排水法	/	/
O ₂		除水(略)	向上排空气法 排水法	/	带火星的木条复燃
CO ₂		①除 HCl: 饱和 NaHCO ₃ 溶液、 ②除水: 不能用碱石灰	向上排空气法	/	澄清石灰水变浑浊
Cl ₂		①除 HCl: 饱和 NaCl 溶液 ②除水: 不能用碱石灰	向上排空气法 排饱和食盐水	NaOH 溶液	湿润的淀粉 KI 试纸变蓝
NH ₃		除水: 碱石灰, 不能用无水氯化钙、浓硫酸、五氧化二磷	向下排空气法	水, 注意防倒吸	湿润的红色石蕊试纸变蓝
SO ₂		除水: 不能用碱石灰	向上排空气法	NaOH 溶液	品红溶液褪色
NO		/	不能用排气法	/	/
NO ₂		/	不能用排水法	NaOH 溶液	/
C ₂ H ₄		除 SO ₂ 和挥发的乙醇: NaOH 溶液	排水法	/	Br ₂ /CCl ₄ 、酸性高锰酸钾溶液
C ₂ H ₂		除 H ₂ S 和 PH ₃ : CuSO ₄ 溶液	排水法	/	Br ₂ /CCl ₄ 、酸性高锰酸钾溶液

3. 重要的精密玻璃仪器

(1)容量瓶:

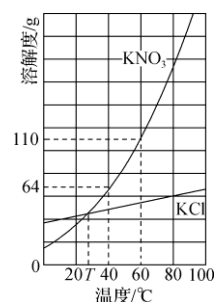


(2)滴定管:



4. 常用的结晶方法

结晶方法	原理	实例
蒸发结晶	固体溶解度随温度升高变化不大或下降	NaCl
降温结晶	固体溶解度随温度升高迅速升高	KNO ₃ 、CuSO ₄ ·5H ₂ O
溶析结晶	向溶液中加入添加剂，降低溶质在原溶剂中的溶解度，使晶体容易析出	[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ ·H ₂ O 晶体的制备



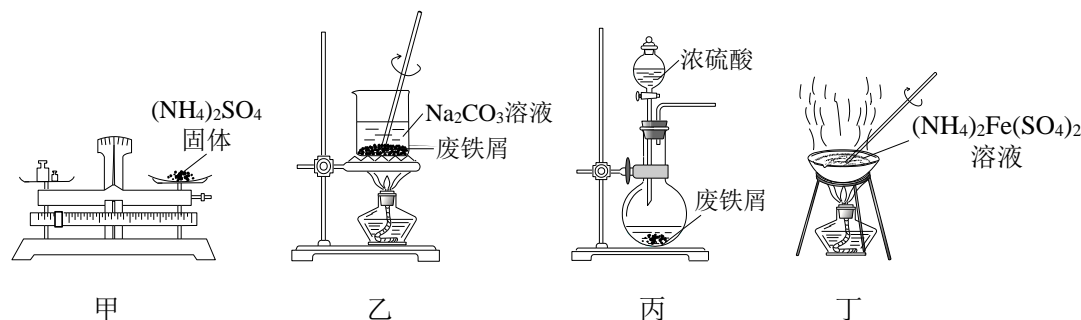
【经典再现】

3-2. 实验室制取少量 SO₂ 并探究其漂白性，下列实验装置和操作能达到实验目的的是



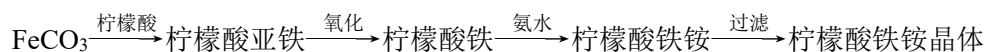
- A. 用装置甲制取 SO₂ 气体
B. 用装置乙验证 SO₂ 漂白性
C. 用装置丙干燥 SO₂ 气体
D. 用装置丁收集 SO₂ 并吸收尾气中的 SO₂

3-3. 下列由废铁屑制取(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O 的实验装置与操作能达到实验目的的是

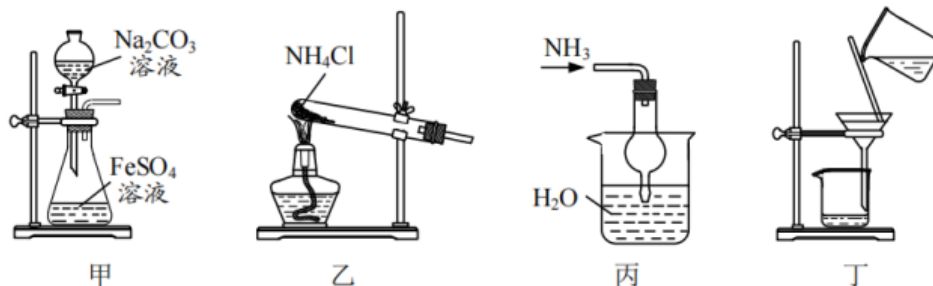


- A. 用装置甲称取一定质量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体
 B. 用装置乙除去废铁屑表面的油污
 C. 用装置丙将废铁屑充分溶解
 D. 用装置丁蒸干溶液得到 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体

3-4. 实验室制备柠檬酸铁铵的流程如下:



下列实验装置或操作不能达到实验目的的是



- A. 用装置甲制取 FeCO_3
 B. 用装置乙制取 NH_3
 C. 用装置丙制取氨水
 D. 用装置丁分离出柠檬酸铁铵晶体

【参考答案】CBB

四、元素周期表、元素周期律

【品读高考】

4-1. (2023·江苏)元素 C、Si、Ge 位于周期表中 IVA 族。下列说法正确的是

- A. 原子半径: $r(\text{C}) > r(\text{Si}) > r(\text{Ge})$
 B. 第一电离能: $I_1(\text{C}) < I_1(\text{Si}) < I_1(\text{Ge})$
 C. 碳单质、晶体硅、SiC 均为共价晶体
 D. 可在周期表中元素 Si 附近寻找新半导体材料

【答案解析】

- A. 同主族元素原子半径从上到下增大, 故原子半径: $r(\text{C}) < r(\text{Si}) < r(\text{Ge})$, A 错误;
 B. 同周期主族元素, 从上往下原子半径增大, 更易失电子, 第一电离能: $I_1(\text{C}) > I_1(\text{Si}) > I_1(\text{Ge})$, B 错误;
 C. 晶体硅、SiC 均为共价晶体, 碳单质中金刚石为共价晶体, 而石墨为混合晶体, C60 为分子晶体, C 错误;
 D. 周期表中元素 Si 附近存在许多准金属, 可在其周围寻找半导体材料, D 正确。

【高考纵览】

根据元素在周期表中位置判断微粒半径、第一电离能、电负性等大小关系, 由元素在周期表中位置判断元素金属性或非金属性强弱进而判断简单气态氢化物的稳定性强弱、元素最高价氧化物对应水化物的酸碱性强弱等。

1. 原子和离子半径比较:

①首先判断原子或离子的电子层数, 电子层数越多, 半径越大, 如微粒半径: $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$; $\text{S}^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$;

②其次电子层数相同,则看核电荷数,核电荷数越大,半径越小,微粒半径: $\text{Na} > \text{Al} > \text{S}$, $\text{O}^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Al}^{3+}$;

③若电子层数和核电荷数都相同(即非金属的原子及其阴离子),则核外电子数越多,半径越大,如微粒半径: $\text{O} < \text{O}^{2-}$ 。

2. 第一电离能 I_1 : 同周期,从左往右, I_1 增大(反常: IIA 元素比 IIIA 族元素的 I_1 大, VA 族元素比 VIA 族元素的 I_1 大), 如: $\text{Li} < \text{B} < \text{Be} < \text{C} < \text{O} < \text{N} < \text{F}$ 。同主族,从上往下, I_1 减小, 如: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 。

3. 电负性 χ : 同周期,从左往右, χ 增大;同主族,从上往下, χ 减小。此变化规律与元素非金属性变化规律一致。如电负性大小: $\text{N} < \text{O} < \text{F}$ 。

4. 金属性: 同周期,从左往右,元素金属性减弱、非金属性增强;同主族,从上往下,元素非金属性减弱、金属性增强。

金属性越强: 即金属单质与水或酸的反应生成 H_2 越容易;其最高价氧化物的水化物碱性越强, 如: $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$ 。金属性越弱,则反之。

非金属性越强: 非金属单质与 H_2 化合越容易且生成的气态氢化物稳定性越强、其最高价氧化物的水化物酸性越强, 如: 简单气态氢化物稳定性 $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{CH}_4$, 酸性: $\text{H}_2\text{SiO}_3 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$; 非金属性越弱,则反之。

易错点: N、O、F 的氢化物稳定性增强是由于非金属性增强(或者其化学键键能增大), 熔沸点反常的高,是由于这三种元素的电负性大且原子半径小,故 N—H、O—H、F—H 键易与 N、O、F 原子形成分子间氢键,导致 NH_3 熔沸点比 PH_3 高, H_2O 熔沸点比 H_2S 高, HF 熔沸点比 HCl 高。

【经典再现】

4—2. ${}^7\text{N}$ 、 ${}^8\text{O}$ 、 ${}^{11}\text{Na}$ 、 ${}^{17}\text{Cl}$ 是周期表中的短周期主族元素。下列有关说法不正确的是

- A. 离子半径: $r(\text{Na}^+) < r(\text{O}^{2-}) < r(\text{Cl}^-)$
- B. 第一电离能: $I_1(\text{Na}) < I_1(\text{N}) < I_1(\text{O})$
- C. 氢化物的沸点: $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O}$
- D. 最高价氧化物的水化物的酸性: $\text{HNO}_3 < \text{HClO}_4$

【参考答案】B

五、物质结构与性质

【品读高考】

5—1. (2023·江苏)我国科学家在氢气的制备和应用等方面都取得了重大成果。下列说法正确的是

- A. ${}^1\text{H}$ 、 ${}^2\text{H}$ 、 ${}^3\text{H}$ 都属于氢元素
- B. NH_4^+ 和 H_2O 的中心原子轨道杂化类型均为 sp^2
- C. H_2O_2 分子中的化学键均为极性共价键
- D. CaH_2 晶体中存在 Ca 与 H_2 之间的强烈相互作用

【答案解析】A

- A. ^1H 、 ^2H 、 ^3H 都属于氢元素，三者互为同位素，统称为氢元素，A 正确；
- B. NH_4^+ 和 H_2O 的中心原子轨道杂化类型均为 sp^3 ，B 错误；
- C. H_2O_2 分子中的化学键既存在 O—H 极性共价键，也存在 O—O 非极性共价键，C 错误；
- D. CaH_2 晶体中存在 Ca^{2+} 与 H^- 之间的离子键，为强烈相互作用，D 错误。

【高考纵览】**1. “四同”辨析**





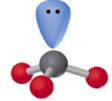
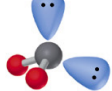
同位素：即同一元素的不同核素互称为同位素。例如：氕、氘、氚互为同位素。同位素的核素其电子层结构相同，原子核结构不同，决定了其化学性质相同，而物理性质不同。

同素异形体：由同种元素形成的性质不同的单质，叫做这种元素的同素异形体。例如：金刚石和石墨是碳元素的同素异形体；氧气和臭氧是氧元素的同素异形体。互为同素异形体的物质其物理性质差异较大，化学性质相似。

同系物：结构相似，分子组成上相差一个或若干个 CH_2 原子团的有机化合物。对同系物的判断是个重难点，前提条件是结构相似(通式相同且碳原子的链接方式相同，若有官能团，官能团的种类和数量也要相同)，进而再比较组成是否相差一个或若干个 CH_2 。互为同系物的物质其物理性质不同，化学性质相似。

同分异构体：分子式相同，结构不同的有机物。

2. VSEPR 模型、中心原子杂化方式和分子(离子)立体模型的确定

价层电子对数	中心原子杂化方式	电子对的空间构型	σ 键电子对数	孤电子对数	电子对的排列方式	分子的空间构型	实例
2	sp	直线形	2	0		直线	CO_2 、 BeCl_2 、 HCN
3	sp^2	平面三角形	3	0		平面三角形	BF_3 、 SO_3 、 HCHO 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^-
			2	1		V 形	SO_2 、 O_3
4	sp^3	正四面体	4	0		正四面体	CH_4 、 CCl_4 、 SiCl_4 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-}
			3	1		三角锥形	NH_3 、 PCl_3 、 PH_3 、 NCl_3 、 SO_3^{2-} 、 ClO_3^- 、 H_3O^+
			2	2		V 形	H_2O 、 H_2S

3. 键角比较

①中心原子杂化方式不同，一般来说，键角 $sp > sp^2 > sp^3$ ，如 $CO_2 > SO_3 > CH_4$

②中心原子杂化方式相同：中心原子上的孤电子对数越多，对 σ 键电子对斥力越大，键角越小。键角： $CH_4 > NH_3 > H_2O$ 。

③电负性：中心原子的电负性越大，成键电子对会偏向中心原子，成键电子对间斥力越大，键角越大，如 $NH_3 > PH_3 > AsH_3$ ；与中心原子结合的原子的电负性越大，成键电子对反而会偏离中心原子，成键电子对间斥力越小，键角越小，如 $NH_3 > NF_3$ 。

4. 分子极性

极性分子：正电中心和负电中心不重合的分子

非极性分子：正电中心和负电中心重合的分子

判断方法：只含有非极性键的分子一定是非极性分子；一般情况下结构对称的分子为非极性分子，结构不对称的分子为极性分子。

分子类型	空间结构	分子极性	代表物
A_2	直线形	非极性分子	O_2 、 H_2
AB		极性分子	HF 、 CO
AB_2	直线形	非极性分子	CO_2 、 CS_2
	V 形	极性分子	SO_2 、 H_2O 、 H_2S
AB_3	平面三角形	非极性分子	BF_3 、 SO_3
	三角锥	极性分子	NH_3 、 PCl_3
AB_4	正四面体	非极性分子	CH_4 、 CCl_4

注意点： O_3 是由极性键构成的极性分子

教材新增内容

键的极性对化学性质的影响，如乙酸的酸性比甲酸弱，原因是甲基是推电子基，减小了羧基中羟基的极性，使得乙酸酸性减弱；而氯乙酸酸性比乙酸强，原因是 Cl 电负性比氢大，增强了羧基中羟基的极性，使得氯乙酸酸性增强。酸性比较，如 $CF_3COOH > CCl_3COOH > CH_2ClCOOH$ 。

5. 晶体类型与熔沸点

晶体类型	比较方法	熔、沸点比较
分子晶体	①组成、结构相似的物质，存在分子间氢键的物质的熔、沸点高 ②组成、结构相似，一般相对分子质量越大，熔、沸点越高 ③组成和结构不相似的物质，分子极性越大，熔、沸点越高 ④同分异构体，支链越多，熔、沸点越低	① $HF > HCl$ ② $HI > HBr > HCl$ ③ $CO > N_2$ ④正戊烷 > 异戊烷 > 新戊烷
共价晶体	原子半径小的键长短 \rightarrow 键能大 \rightarrow 晶体的熔、沸点高	金刚石 > SiC > Si
金属晶体	离子半径越小、所带电荷越多，熔、沸点越高	$Al > Mg > Na$; $Li > Na > K$

晶体类型	比较方法	熔、沸点比较
离子晶体	阴、阳离子的电荷数越多、离子半径越小，离子晶体的熔、沸点越高	$\text{MgO} > \text{NaCl} > \text{CsCl}$
教材新增过渡晶体	大多数晶体是以上四类晶体之间的过渡晶体，如： Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 四种晶体中的化学键既不是纯粹的离子键也不是纯粹的共价键，它们是介于离子晶体和共价晶体之间的过渡晶体。偏向于共价晶体的过渡晶体当作共价晶体处理，如 Al_2O_3 、 SiO_2 。	$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$

6. 配合物与化学键

①配位键形成：一方提供空能级轨道，另一方提供孤电子对。

IIIA 族的 B 和 Al 只有 3 个价电子，形成 3 个共价键后还有一个空 p 轨道，可与 VA 族和 VIA 族含孤电子对的 N、O 原子形成配位键，如： BF_3 与 NH_3 结合形成 $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ ，B 的杂化类型由 sp^2 变为 sp^3 ； H_3BO_3 为一元酸，其电离方程式为： $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$ ，相当于是硼酸结合水电离出的 OH^- [形成 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ，含配位键]，促进水的电离， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的酸式电离与此相似： $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$ 。

② σ 键数计算

配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (硫酸四氨合铜) 中内界是配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，中心离子为 Cu^{2+} (提供空轨道)，配体为 NH_3 ，配位原子为 N (提供孤电子对)，配位数为 4；化学键类型：内界和外界即 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 SO_4^{2-} 之间是离子键，中心离子 Cu^{2+} 与配体 NH_3 之间是配位键， NH_3 中 N 与 H 之间是普通共价键，1 mol $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 含有 σ 键数为： $4 \text{ mol (配位 } \sigma \text{ 键数)} + 4 \times 3 \text{ mol (配体所含 } \sigma \text{ 键数)} + 4 \text{ mol (SO}_4^{2-} \text{ 所含 } \sigma \text{ 键数)} = 20 \text{ mol}$ 。

7. 超分子

由两种或两种以上的分子通过分子间相互作用形成的分子聚集体。比如：将 C_{60} 和 C_{70} 的混合物加入一种空腔大小适配 C_{60} 的“杯酚”中， C_{60} 与“杯酚”形成超分子，可以通过加入甲苯溶剂溶解 C_{70} ，过滤后分离出 C_{60} 。

【经典再现】

5-2. 下列说法正确的是


- A. 金刚石与石墨烯中的 C—C—C 夹角都为 120°
- B. SiH_4 、 SiCl_4 都是由极性键构成的非极性分子
- C. 锗原子 ($_{32}\text{Ge}$) 基态核外电子排布式为 $4s^2 4p^2$
- D. IVA 族元素单质的晶体类型相同

5-3. 下列说法正确的是

- (1) PCl_3 是由极性键构成的非极性分子
- (2) NH_3 与 NO_3^- 的空间构型均为三角锥形
- (3) C_2H_4 和 N_2H_4 空间结构均为平面形

(4)键角大小关系: $\text{SO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{SO}_2 < \text{SO}_3$

(5) NH_3 与 NH_4^+ 中的键角相等

(6) P_4 () 与 PCl_4^+ 中的键角相同

(7) CH_3Cl 分子、 COCl_2 分子和 CO_2 分子中, 中心 C 原子均采用 sp^3 杂化

(8)1 mol $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 含有 σ 键的数目为 8 mol

(9)1 mol $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中含有 18 mol σ 键

(10)1 mol $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 中含有 4 mol 配位键

(11)元素 M 的基态原子的核外电子排布式为 $[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^25\text{p}^5$, M 是一种过渡元素

【参考答案】B、(4)(8)(10)

六、化学反应的表征

【品读高考】

6-1. (2023·江苏)氢元素及其化合物在自然界广泛存在且具有重要应用。 ^1H 、 ^2H 、 ^3H 是氢元素的 3 种核素, 基态 H 原子 1s^1 的核外电子排布, 使得 H 既可以形成 H^+ 又可以形成 H^- , 还能形成 H_2O 、 H_2O_2 、 NH_3 、 N_2H_4 、 CaH_2 等重要化合物; 水煤气法、电解水、光催化分解水都能获得 H_2 , 如水煤气法制氢反应中, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 与足量 $\text{C}(\text{s})$ 反应生成 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 吸收 131.3 kJ 的热量。 H_2 在金属冶炼、新能源开发、碳中和等方面具有重要应用, 如 HCO_3^- 在催化剂作用下与 H_2 反应可得到 HCOO^- 。我国科学家在氢气的制备和应用等方面都取得了重大成果。

下列化学反应表示正确的是

A. 水煤气法制氢: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = -131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. HCO_3^- 催化加氢生成 HCOO^- 的反应: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$

C. 电解水制氢的阳极反应: $2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$

D. CaH_2 与水反应: $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$

【答案解析】

A. 水煤气法制氢的反应为吸热反应, 其热化学方程式为 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H = +131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 错误;

B. HCO_3^- 在催化剂作用下与 H_2 反应可得到 HCOO^- , B 正确;

C. 电解水制氢的阳极生成氧气, C 错误;

D. CaH_2 与水反应化学方程式为 $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$, D 错误。

故选 B。

【高考纵览】

纵观 2021—2023 年高考及两次适应性考试, 化学反应的表征主要涉及热化学方程

式、陌生情境方程式、电极反应式的正误判断。

化学反应的表示方法有：化学方程式、离子方程式、电极反应式、热化学方程式等。

(1)化学方程式、离子方程式正误

①根据材料信息检查化学式是否正确：注意化学式的拆分(一般难溶物、弱电解质、气体、单质、氧化物等不能拆)、反应环境对微粒存在形式的影响(如酸性、碱性、大量 HCO_3^- 等情况)、反应物的量对产物的影响(少量与过量等)。

②根据守恒关系检查原子、电荷、得失电子是否守恒。

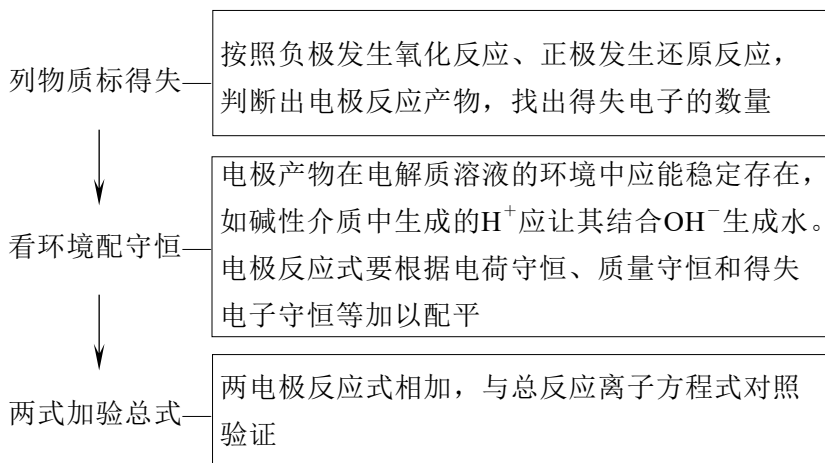
③根据材料信息检查反应条件、气体和沉淀符号等。

(2)电极反应式和电池总反应式

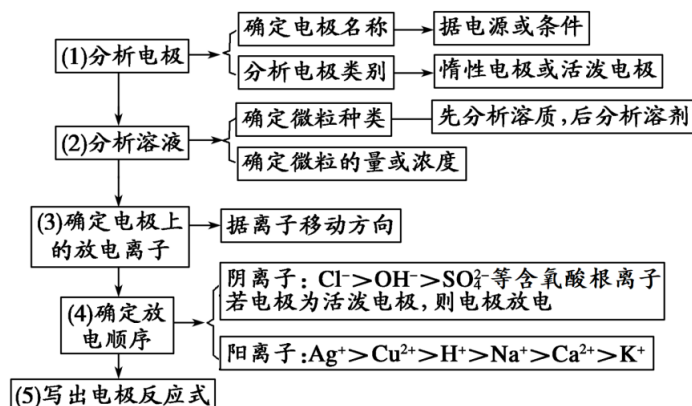
首先区分原电池还是电解池，电极反应是否符合不同电极电子得失情况并注意环境对微粒存在形式的影响。复杂的电极反应式=总反应式-较简单一极的电极反应式

一般电极反应式的书写：

①原电池：



②电解池：



(3)热化学方程式

①需要注明反应时的温度和压强，但一般用 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 101 kPa 时的数据，因此可不特别注明；

②注明物质的聚集状态：常用 s、l、g、aq 分别表示固态、液态、气态、溶液；

③热化学方程式中各物质化学式前面的化学计量数表示物质的量，可以是整数，也可以是分数，化学计量数与 ΔH 数值相对应， ΔH 应包括“+”或“-”、数值和单位(kJ/mol)；

④一般不要求写反应条件，不用标“↑”和“↓”，生成符不用“→”，而用“=”或“ \rightleftharpoons ”。

⑤如果是可逆反应，那么正反应和逆反应 ΔH 的数值相等，符号相反。

⑥燃烧热：101 kPa，1mol 纯物质完全燃烧生成指定产物时所放出的热量。指定产物是指：碳元素燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，氢元素燃烧生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，硫元素燃烧生成 $\text{SO}_2(\text{g})$ ，氮元素燃烧生成 $\text{N}_2(\text{g})$ 等。

⑦中和热：在 25 °C 和 101 kPa 下，强酸的稀溶液与强碱的稀溶液发生中和反应生成 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 且无沉淀生成时，放出 57.3 kJ 热量。

【经典再现】

6-2. 下列化学反应表示正确的是

[已知 SiO_2 与氢氟酸反应生成 H_2SiF_6 ， H_2SiF_6 在水中完全电离为 H^+ 和 SiF_6^{2-} ；甲烷具有较大的燃烧热(890.3 kJ/mol)]

- A. SiO_2 与 HF 溶液反应： $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = 2\text{H}^+ + \text{SiF}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
- B. 高温下 H_2 还原 GeS_2 ： $\text{GeS}_2 + \text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{S}$
- C. 铅蓄电池放电时的正极反应： $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$
- D. 甲烷的燃烧： $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = 890.3 \text{ kJ/mol}$

6-3. 下列化学反应表示正确的是

- A. H_2 燃烧热的热化学方程式： $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ； $\Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- B. Na_2O_2 吸收 SO_2 ： $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$
- C. Fe 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应化学方程式： $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{高温}} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$
- D. 碱性氢氧燃料电池正极反应： $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$

【参考答案】AD

七、物质的性质与用途

【品读高考】

7-1. (2023·江苏)下列物质结构与性质或物质性质与用途具有对应关系的是

- A. H_2 具有还原性，可作为氢氧燃料电池的燃料
- B. 氨极易溶于水，液氨可用作制冷剂
- C. H_2O 分子之间形成氢键， $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热稳定性比 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的高
- D. N_2H_4 中的 N 原子与 H^+ 形成配位键， N_2H_4 具有还原性

【答案解析】A

A. H_2 具有还原性，可与氧气反应，作为氢氧燃料电池的燃料，A 正确；

- B. 液氨可用作制冷剂主要原因是液氨汽化吸热, 和氨极易溶于水无关, B 错误;
- C. $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热稳定性比 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 高的主要原因为氧氢键的键能高于硫氢键, 和 H_2O 分子之间形成氢键无关, C 错误;
- D. N_2H_4 具有还原性在于 N 本身可以失电子, N 原子与 H^+ 形成配位键说明 N_2H_4 具有碱性, D 错误。

【高考纵览】

此题考查物质结构与性质或性质与用途的对应关系, 常见考点整理如下:

物质的结构	N、O、F 原子 电负性大, 简单氢化物分子间存在氢键, 如 $\text{H}_2\text{N}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$	晶体		H_2O 中 O-H 键长比 H_2S 中 S-H 键长短	物质中某元素处于低价态	物质中某元素处于高价态	石墨中碳原子未参与杂化的 2p 电子可在整个碳原子平面中运动
		Al_2O_3 晶体中 Al^{3+} 、 O^{2-} 离子电荷高、半径小	金刚石、 SiO_2 是共价晶体				
物质的性质	氨气沸点高, 易液化	熔点高	熔点高、硬度大	热稳定性: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$	物质具有还原性, 如 H_2 、 N_2H_4 、 CH_3OH	物质具有氧化性, 如 NaClO 、 ClO_2 、 FeCl_3	石墨可导电
对应的用途	液氨做制冷剂	做耐高温材料, 如氧化铝坩埚、石英坩埚; 金刚石做钻探的钻头、切割玻璃		H_2S 热解制 S	做燃料电池的燃料 (负极), Fe 做食品吸氧剂	FeCl_3 腐蚀铜; NaClO 漂白消毒; ClO_2 做消毒剂	石墨做电极材料

【经典再现】

7-2. 判断下列物质的结构与性质或性质与用途有对应对应关系的是

- (1) Na 有导电性, 可用作快中子反应堆的热交换剂
- (2) Na_2O_2 有强氧化性, 可用于漂白
- (3) NaOH 显碱性, 可用作干燥剂
- (4) NaHCO_3 受热易分解, 可用于治疗胃酸过多
- (5) 钠的熔点较低, 可制作高压钠灯
- (6) Na_2O_2 与 CO_2 反应生成 O_2 , 可用作供氧剂
- (7) FeCl_3 溶液呈酸性, 可用于制作印刷电路板
- (8) K_2FeO_4 具有强氧化性, 可用于水的消毒
- (9) 常温下, 铁遇浓硝酸发生钝化, 可用铁制容器贮运浓硝酸
- (10) Fe_2O_3 能与铝粉发生置换反应放出大量热, 可用于焊接钢轨
- (11) Cl_2 能溶于水, 可用于工业制盐酸
- (12) ClO_2 有强氧化性, 可用于水体杀菌消毒
- (13) HClO 不稳定, 可用于棉、麻漂白

- (14) H_2O_2 具有氧化性, 可用于伤口创面消毒
 (15) SO_2 具有漂白性, 可用于面粉漂白
 (16) NH_3 极易溶于水, 可用作制冷剂
 (17) NH_4HCO_3 受热易分解, 可用作氮肥
 (18) N_2 的化学性质稳定, 可用作粮食保护气
 (19) N_2H_4 (肼) 具有氧化性, 可用作高能燃料
 (20) SiO_2 的熔点很高, 可用于制作坩埚
 (21) N_2H_4 中的 N 原子含孤电子对, N_2H_4 可做配体
 (22) F 原子电负性比 O 大, HF 酸性比 H_2O 强
 (23) 干冰中 CO_2 分子间范德华力较弱, CO_2 具有较好的热稳定性
 (24) NaCl 晶体中离子间存在较强的离子键, NaCl 晶体的硬度较大
 (25) HCO_3^- 通过氢键缔合成较大的酸根, NaHCO_3 的溶解度小于 Na_2CO_3
 (26) NH_3 分子间存在氢键, NH_3 极易溶于水
 (27) 石墨中碳原子未参与杂化的 2p 电子可在整个碳原子平面中运动, 石墨具有导电性

【参考答案】(2)(6)(8)(9)(10)(12)(14)(18)(20)(21)(22)(24)(25)(27)

八、物质的转化关系

【品读高考】

8—1. (2023·江苏) 氮及其化合物的转化具有重要应用。下列说法不正确的是

- A. 实验室探究稀硝酸与铜反应的气态产物: $\text{HNO}_3(\text{稀}) \xrightarrow{\text{Cu}} \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2$
 B. 工业制硝酸过程中的物质转化: $\text{N}_2 \xrightarrow[\text{放电或高温}]{\text{O}_2(\text{g})} \text{NO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HNO}_3$
 C. 汽车尾气催化转化器中发生的主要反应: $2\text{NO} + 2\text{CO} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$
 D. 实验室制备少量 NH_3 的原理: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

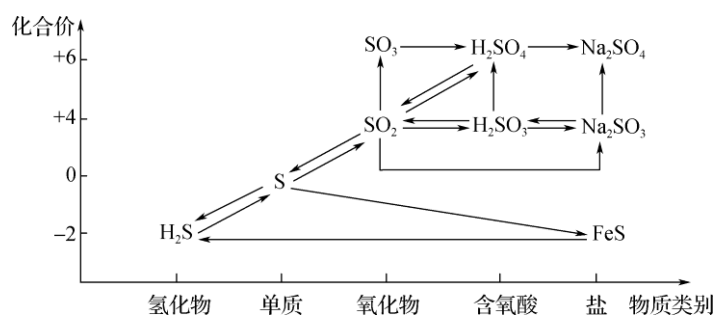
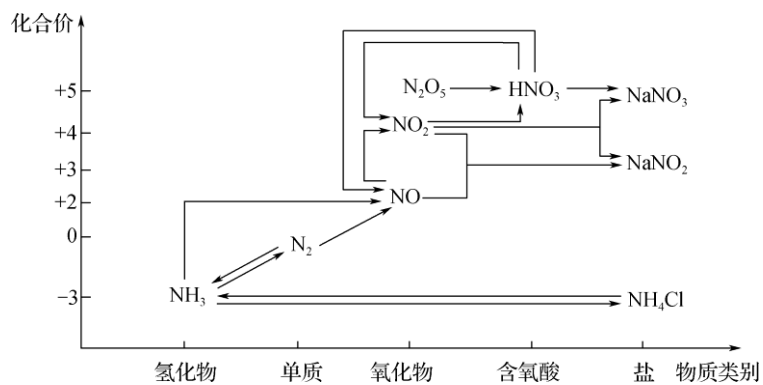
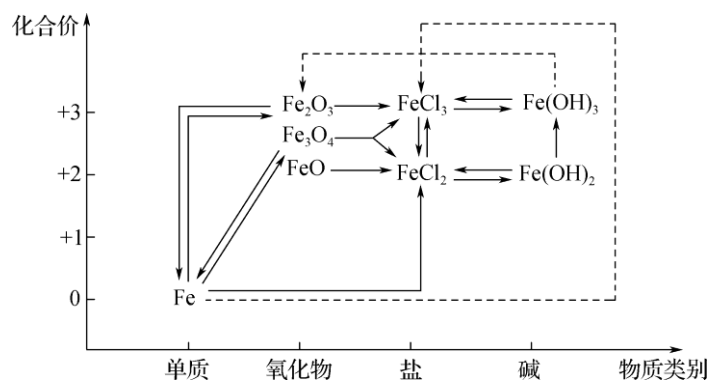
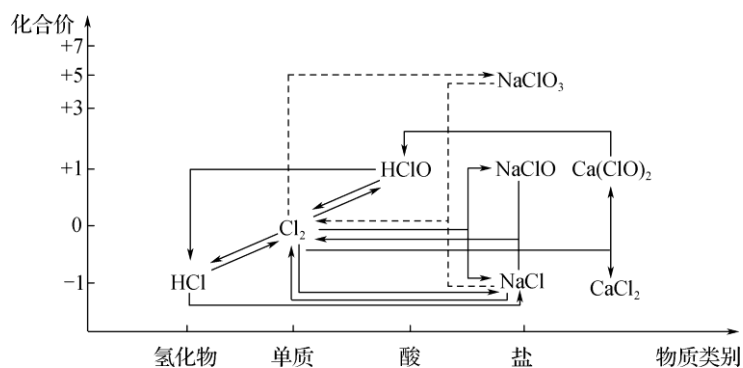
【答案解析】B

- A. Cu 与稀硝酸的反应产物之一为 NO, NO 与氧气发生反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 生成 NO_2 , A 正确;
 B. 氮气与氧气在高温条件下生成 NO, 且工业制硝酸一般先用 NH_3 催化氧化生成 NO, NO 也不与水发生化学反应, B 错误;
 C. 汽车尾气催化转化器主要将污染气体 NO、CO 转化为无污染的气体, 故该反应方程式为 $2\text{NO} + 2\text{CO} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$, C 正确;
 D. 实验室利用熟石灰和氯化铵制备少量 NH_3 , 化学方程式为 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

【高考纵览】

本题重在提醒学生回归课本, 在构建核心元素价类二维图的基础上, 辨析物质的转化

和反应条件。需要学生根据价类思想和物质的性质理解重要元素及其化合物之间的转化关系。



【经典再现】

8—2. 下列选项所示的物质间转化能实现的是

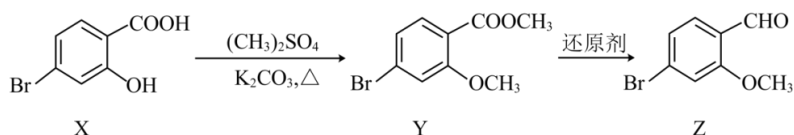
- (1) $\text{NO(g)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HNO}_3\text{(aq)}$ (2021)
 (2) 稀 $\text{HNO}_3\text{(aq)} \xrightarrow{\text{Cu}} \text{NO}_2\text{(g)}$ (2021)
 (3) $\text{NO(g)} \xrightarrow[\text{高温, 催化剂}]{\text{CO}} \text{N}_2\text{(g)}$ (2021)
 (4) $\text{NO}_3^-\text{(aq)} \xrightarrow{\text{O}_3} \text{N}_2\text{(g)}$ (2021)
 (5) $\text{NaCl(aq)} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2\text{(g)} \xrightarrow{\text{石灰水}} \text{漂白粉(s)}$ (2020)
 (6) $\text{NaCl(aq)} \xrightarrow{\text{CO}_2\text{(g)}} \text{NaHCO}_3\text{(s)} \xrightarrow{\text{加热}} \text{Na}_2\text{CO}_3\text{(s)}$ (2020)
 (7) $\text{NaBr(aq)} \xrightarrow{\text{Cl}_2\text{(g)}} \text{Br}_2\text{(aq)} \xrightarrow{\text{NaI(aq)}} \text{I}_2\text{(aq)}$ (2020)
 (8) $\text{Mg(OH)}_2\text{(s)} \xrightarrow{\text{HCl(aq)}} \text{MgCl}_2\text{(aq)} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Mg(s)}$ (2020)
 (9) $\text{NaHCO}_3\text{(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3\text{(s)} \xrightarrow{\text{饱和石灰水}} \text{NaOH(aq)}$ (2018)
 (10) $\text{Al(s)} \xrightarrow{\text{NaOH(aq)}} \text{NaAlO}_2\text{(aq)} \xrightarrow{\text{过量HCl(aq)}} \text{Al(OH)}_3\text{(s)}$ (2018)
 (11) $\text{AgNO}_3\text{(aq)} \xrightarrow{\text{氨水}} [\text{Ag(NH}_3)_2]^+\text{(aq)} \xrightarrow{\text{蔗糖(aq)}} \text{Ag(s)}$ (2018)
 (12) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} \xrightarrow[\text{高温}]{\text{Al}} \text{Fe(s)} \xrightarrow{\text{HCl(aq)}} \text{FeCl}_3\text{(aq)}$ (2018)

【参考答案】(3)(7)(9)

九、有机物结构和性质

【品读高考】

9—1. (2023·江苏)化合物 Z 是合成药物非奈利酮的重要中间体, 其合成路线如下:



下列说法正确的是

- A. X 不能与 FeCl_3 溶液发生显色反应
 B. Y 中的含氧官能团分别是酯基、羧基
 C. 1 mol Z 最多能与 3 mol H_2 发生加成反应
 D. X、Y、Z 可用饱和 NaHCO_3 溶液和 2% 银氨溶液进行鉴别

【答案解析】D

- A. X 中含有酚羟基, 能与 FeCl_3 溶液发生显色反应, A 错误;
 B. Y 中的含氧官能团分别是酯基、醚键, B 错误;
 C. Z 中 1 mol 苯环可以和 3 mol H_2 发生加成反应, 1 mol 醛基可以和 1 mol H_2 发生加成反应, 故 1 mol Z 最多能与 4 mol H_2 发生加成反应, C 错误;
 D. X 可与饱和 NaHCO_3 溶液反应产生气泡, Z 可以与 2% 银氨溶液反应产生银镜, Y 无明显现象, 故 X、Y、Z 可用饱和 NaHCO_3 溶液和 2% 银氨溶液进行鉴别, D 正确。

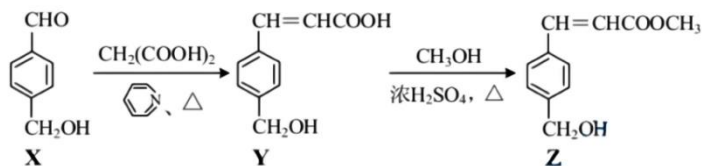
【高考纵览】

认识和理解有机化合物的结构、确定其含有的官能团、根据官能团特征分析其可能具有的性质。掌握有机化合物官能团结构与性质，有机同分异构体结构。

官能团结构与名称		碳原子杂化类型	官能团性质	
	碳碳双键	sp^2 6 个原子共平面	易氧化[$KMnO_4(H^+)$]，易加成(Br_2/CCl_4)，与 H_2 加成；可加聚	
	碳碳三键	sp^3 ； $1\sigma+2\pi$ 键 4 原子共线	易氧化[$KMnO_4(H^+)$]；易加成(Br_2/CCl_4)；与 2 倍量 H_2 加成	
	碳卤键	sp^3	水解： $NaOH/水$ ， Δ ；消去： $NaOH/醇$ ， Δ	
	羟基		亲水基	醇在浓硫酸/ Δ 下分子间脱水成醚(取代反应) 有 β -H 的醇在浓硫酸/ Δ 下分子内脱水成烯烃(消去) 催化氧化： $\begin{array}{ccc} OH & & O \\ & & \\ -CH_2- & \xrightarrow[\Delta]{O_2/Cu} & -C-H \\ OH & & O \\ & & \\ -CH- & \xrightarrow[\Delta]{O_2/Cu} & -C- \end{array}$ 苯酚难脱羟基；酚羟基易氧化、酸性(比 H_2CO_3 弱，比 HCO_3^- 强)；酚羟基活化苯环邻对位 H 而易取代
	醛基			易氧化： [$Ag(NH_3)_2$] $^+$ 、 Br_2/H_2O 、[$KMnO_4(H^+)$]
	酮羰基	碳氧双键中含 σ 键和 π 键，吸电子基	与 H_2 加成生成醇	
	羧基	sp^2 吸电子基	亲水基， 酸性(比碳酸强)、与醇发生酯化、与胺反应生成酰胺	
	酯基	sp^2 ，吸电子基	酸性、碱性条件下加热发生水解反应(取代反应)； 酯可与胺反应生成酰胺(取代反应)	
	酰胺基	sp^2 ，吸电子基		
	硝基	强吸电子基	与 H_2 发生还原反应生成 $-NH_2$	
顺反异构	碳碳双键的两端碳原子上均连有不同原子或基团，则存在顺反异构体，如： (反式)与 (顺式)。但环上双键不存在顺反异构(受环张力影响)，如 只有此结构。			
对映异构	饱和碳上连有 4 个不同原子或基团则该碳为手性碳，含一个手性碳原子的有机物存在对映异构体，如 中只有 1 个手性碳原子，存在对映异构体： 与			

【经典再现】

9-2. 化合物 Z 是合成抗多发性骨髓瘤药物帕比司他的重要中间体，可由下列反应制得。



下列有关 X、Y、Z 的说法正确的是

- A. 1 mol X 中含有 2 mol 碳氧 π 键
 B. Y 与足量 HBr 反应生成的有机化合物中不含手性碳原子
 C. Z 在水中的溶解度比 Y 在水中的溶解度大
 D. X、Y、Z 分别与足量酸性 KMnO_4 溶液反应所得芳香族化合物相同

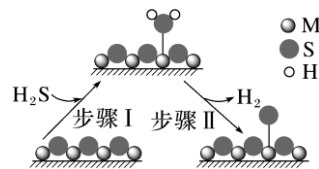
【参考答案】D

十、化学反应的方向、快慢、限度及绿色化

【品读高考】

10-1. (2023·江苏)金属硫化物(M_xS_y)催化反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ ，既可以除去天然气中的 H_2S ，又可以获得 H_2 。下列说法正确的是

- A. 该反应的 $\Delta S < 0$
 B. 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{CH}_4) \cdot c^2(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{CS}_2) \cdot c^4(\text{H}_2)}$
 C. 题图所示的反应机理中，步骤 I 可理解为 H_2S 中带部分负电荷的 S 与催化剂中的 M 之间发生作用
 D. 该反应中每消耗 1 mol H_2S ，转移电子的数目约为 $2 \times 6.02 \times 10^{23}$



【答案解析】C

- A. 由方程式可知，该反应是气体分子数增大的反应，即熵增的反应，反应 $\Delta S > 0$ ；
 B. 由方程式可知， $K = \frac{c(\text{CS}_2) \cdot c^4(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4) \cdot c^2(\text{H}_2\text{S})}$ ，B 项反应物与生成物位置颠倒；
 C. 经过步骤 I 后， H_2S 中带部分负电荷的 S 与催化剂中的 M 之间形成了作用力；
 D. 由方程式可知，消耗 1 mol H_2S 同时生 2 mol H_2 ，转移 4 mol e^- ，转移电子数目为 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$ ；故选 C。

【高考纵览】

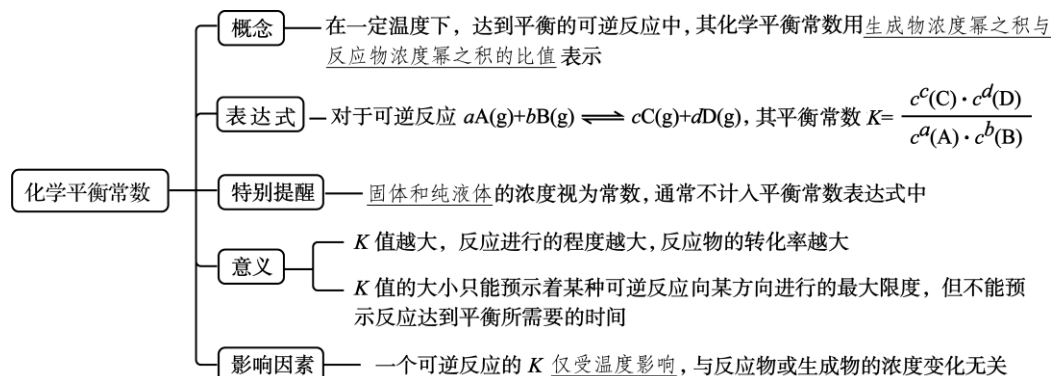
纵观 2021—2023 年高考及两次适应性考试，本题涉及的考查内容主要有：焓变、熵变的判断，化学平衡常数 K 表达式的书写，氧化还原反应转移电子数的分析，反应机理的分析，外界条件变化对反应物转化率的影响等。

(1) 化学反应的方向 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)

ΔH	ΔS	是否自发	举例
>0	>0	高温自发	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
>0	<0	非自发	$2\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{C} + \text{O}_2 \uparrow$
<0	>0	自发	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$
<0	<0	低温自发	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

(2)化学平衡问题

①化学平衡常数 K



②平衡常数 K 与浓度商 Q 的关系

$Q=K$ ，达到平衡状态； $Q<K$ ，平衡正向移动； $Q>K$ ，平衡逆向移动。

(3)外界条件对转化率的影响

①催化剂对转化率的影响：要关注是否达到平衡，如果仅是“同一时间”，有可能未达到平衡，此时使用催化剂可以加快单位时间的转化率，但是催化剂不能改变“平衡转化率”。

②浓度对转化率的影响：增大反应物浓度与平衡转化率变化的关系(表中 A、B、C 均为气态)

可逆反应	改变条件	平衡移动方向	反应物转化率	备注
$A+B \rightleftharpoons C$	增大 A 的浓度	正向移动	$\alpha(B)$ 增大， $\alpha(A)$ 减小	实际是考虑压强的影响
$A \rightleftharpoons B+C$			$\alpha(A)$ 减小	
$2A \rightleftharpoons B+C$			$\alpha(A)$ 不变	
$3A \rightleftharpoons B+C$			$\alpha(A)$ 增大	

③压强对转化率的影响。增大压强，向气体计量数之和减小的方向移动，而减小压强向气体计量数之和增大的方向移动，对于反应前后气体计量数之和不变的反应，转化率则不受压强影响。

(4)转移电子数的分析：结合氧化还原反应中电子守恒规律，分析进行相关计算。

(5)化学反应绿色化

关注臭氧层空洞、温室效应、光化学烟雾、赤潮、酸雨、工业“三废”、汽车尾气、室内污染等。

【经典再现】

10-2. 用尿素水解生成的 NH_3 催化还原 NO ，是柴油机车尾气净化的主要方法。反应为 $4NH_3(g)+O_2(g)+4NO(g) \rightleftharpoons 4N_2(g)+6H_2O(g)$ ，下列说法正确的是

A. 上述反应 $\Delta S < 0$

B. 上述反应平衡常数 $K = \frac{c^4(N_2) \cdot c^6(H_2O)}{c^4(NH_3) \cdot c(O_2) \cdot c^4(NO)}$

C. 上述反应中消耗 1 mol NH_3 ，转移电子的数目为 $2 \times 6.02 \times 10^{23}$

D. 实际应用中，加入尿素的量越多，柴油机车排放的尾气对空气污染程度越小

10-3. 关于反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta H = -116.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 说法正确的是

- A. 该反应的 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$
- B. 反应的平衡常数可表示为 $K = \frac{c(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{NO})}{c^2(\text{NO}_2)}$
- C. 使用高效催化剂能降低反应的焓变
- D. 其他条件相同, 增大 $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{NO})}$, NO 的转化率下降

【参考答案】BA

十一、简单实验方案的设计与评价

【品读高考】

11-1. (2023·江苏)室温下, 探究 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液的性质。下列实验方案能达到探究目的的是

选项	探究目的	实验方案
A	溶液中是否含有 Fe^{3+}	向 2 mL FeSO_4 溶液中滴加几滴新制氯水, 再滴加 KSCN 溶液, 观察溶液颜色变化
B	Fe^{2+} 是否有还原性	向 2 mL FeSO_4 溶液中滴加几滴酸性 KMnO_4 溶液, 观察溶液颜色变化
C	Fe^{2+} 是否水解	向 2 mL FeSO_4 溶液中滴加 2-3 滴酚酞试液, 观察溶液颜色变化
D	Fe^{2+} 能否催化 H_2O_2 分解	向 2 mL 5% H_2O_2 溶液中滴加几滴 FeSO_4 溶液, 观察气泡产生情况

【答案解析】B

A 项, 检验溶液中是否含有 Fe^{3+} 应直接向待测液中滴加 KSCN 溶液, 向待测液中滴加氯水会将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 干扰实验, 方案错误;

B 项, 向 2 mL FeSO_4 溶液中滴加几滴酸性 KMnO_4 溶液, 若观察到溶液紫色褪去, 说明 Fe^{2+} 有还原性, 方案正确;

C 项, Fe^{2+} 发生水解反应使溶液显酸性, 应向 2 mL FeSO_4 溶液中滴加 2~3 滴石蕊试液, 观察溶液颜色变化, 方案错误;

D 项, 方案没有控制变量, 无法比较判断 Fe^{2+} 是否存在催化作用, 方案错误。

【高考纵览】

(一) 近几年高考考查情况统计: 主要是常见物质的检验和性质比较, 难点在于变量的合理控制

年份	探究目的或结论	实验方案	正误
2022	Fe^{2+} 具有还原性	向盛有 FeSO_4 溶液的试管中滴加几滴 KSCN 溶液, 振荡, 再滴加几滴新制氯水, 观察溶液颜色变化	√
2022	SO_2 具有漂白性	向盛有 SO_2 水溶液的试管中滴加几滴品红溶液, 振荡, 加热试管, 观察溶液颜色变化	√

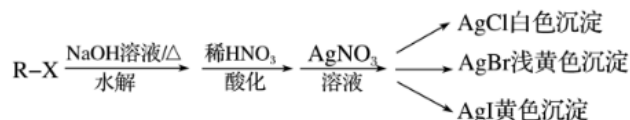
年份	探究目的或结论	实验方案	正误
2022	Br_2 的氧化性比 I_2 的强	向盛有淀粉 KI 溶液的试管中滴加几滴溴水，振荡，观察溶液颜色变化	√
2022	CH_3COOH 是弱电解质	用 pH 计测量醋酸、盐酸的 pH，比较溶液 pH 大小	×
2020	淀粉未水解	向淀粉溶液中加入适量 20% H_2SO_4 溶液，加热，冷却后加 NaOH 溶液至中性，再滴加少量碘水，溶液变蓝	×
2020	镁与盐酸反应放热	室温下，向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中加入少量镁粉，产生大量气泡，测得溶液温度上升	√
2020	白色沉淀是 BaCO_3	室温下，向浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BaCl_2 和 CaCl_2 混合溶液中加入 Na_2CO_3 溶液，出现白色沉淀	×
2020	H_2O_2 具有氧化性	向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 溶液中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液，溶液褪色	×
2019	X 溶液中一定含有 Fe^{2+}	向 X 溶液中滴加几滴新制氯水，振荡，再加入少量 KSCN 溶液，溶液变为红色	×
2019	$K_{\text{sp}}(\text{AgI}) > K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$	向浓度均为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaI、NaCl 混合溶液中滴加少量 AgNO_3 溶液，有黄色沉淀生成	×
2019	Br_2 的氧化性比 I_2 的强	向 3 mL KI 溶液中滴加几滴溴水，振荡，再滴加 1 mL 淀粉溶液，溶液显蓝色	√
2019	HNO_2 电离出 H^+ 的能力比 CH_3COOH 的强	用 pH 试纸测得： CH_3COONa 溶液的 pH 约为 9， NaNO_2 溶液的 pH 约为 8	×
2018	苯酚的酸性强于 H_2CO_3 的酸性	向苯酚浊液中滴加 Na_2CO_3 溶液，浊液变清	×
2018	I_2 在 CCl_4 中的溶解度大于在水中的溶解度	向碘水中加入等体积 CCl_4 ，振荡后静置，上层接近无色，下层显紫红色	√
2018	Fe^{2+} 的氧化性强于 Cu^{2+} 的氧化性	向 CuSO_4 溶液中加入铁粉，有红色固体析出	×

年份	探究目的或结论	实验方案	正误
2018	$K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgI})$	向 NaCl 、 NaI 的混合稀溶液中滴入少量稀 AgNO_3 溶液，有黄色沉淀生成	×
2017	苯酚浓度小	向苯酚溶液中滴加少量浓溴水、振荡，无白色沉淀	×
2017	部分 Na_2SO_3 被氧化	向久置的 Na_2SO_3 溶液中加入足量 BaCl_2 溶液，出现白色沉淀；再加入足量稀盐酸，部分沉淀溶解	√
2017	蔗糖未水解	向 20% 蔗糖溶液中加入少量稀 H_2SO_4 ，加热；再加入银氨溶液，未出现银镜	×
2017	溶液中含 Br_2	向某黄色溶液中加入淀粉 KI 溶液，溶液呈蓝色	×
2016	碳酸的酸性比苯酚的强	室温下，向苯酚钠溶液中通入足量 CO_2 ，溶液变浑浊	√
2016	$K_{sp}(\text{BaSO}_4) < K_{sp}(\text{CaSO}_4)$	室温下，向浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BaCl_2 和 CaCl_2 混合溶液中滴加 Na_2SO_4 溶液，出现白色沉淀	×
2016	Fe^{3+} 的氧化性比 I_2 的强	室温下，向 FeCl_3 溶液中滴加少量 KI 溶液，再滴加几滴淀粉溶液，溶液变蓝色	√
2016	HSO_3^- 结合 H^+ 的能力比 SO_3^{2-} 的强	室温下，用 pH 试纸测得： $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液的 pH 约为 10； $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHSO}_3$ 溶液的 pH 约为 5	×

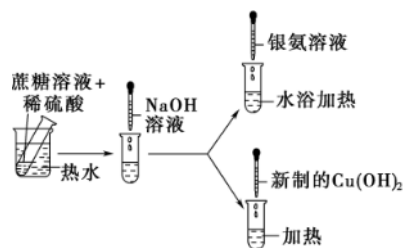
(二)要点归纳

1. 有机化学部分

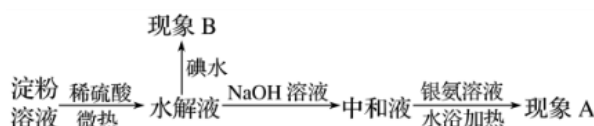
(1) 卤代烃中卤素原子的检验：



(2) 蔗糖水解及水解产物的检验：



(3) 淀粉水解及水解程度的判断



现象 A：未产生银镜；现象 B：溶液呈蓝色；结论：淀粉未水解

现象 A：产生银镜；现象 B：溶液呈蓝色；结论：淀粉部分水解

现象 A：产生银镜；现象 B：溶液未呈蓝色；结论：淀粉完全水解

(4) 蛋白质的盐析与变性

	盐析	变性
概念	蛋白质在某些盐的浓溶液中溶解度降低而析出	蛋白质在加热、强酸、强碱等条件下性质发生改变而凝结起来
实质	溶解度降低，物理变化	结构、性质改变，化学变化
条件	轻金属盐或铵盐的浓溶液	加热、强酸、强碱、强氧化剂、紫外线、重金属盐、苯酚、甲醛、乙醇等
用途	分离提纯蛋白质	杀菌消毒

2. 反应原理部分

(1) 溶度积常数常见考法

①向少量的 AgNO_3 溶液中滴加 NaCl 溶液至不再有白色沉淀生成，再向其中滴加 KI 溶液产生黄色沉淀；

②向浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 NaI 混合溶液中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液先产生黄色沉淀。

注意：

①组成类型相同的难溶电解质， K_{sp} 较大的难溶电解质容易转化为 K_{sp} 较小的难溶电解质；

② K_{sp} 相差不大的难溶电解质， K_{sp} 较小的难溶电解质在一定条件下可以转化为 K_{sp} 较大的难溶电解质，如： $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)=1 \times 10^{-10}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)=2.6 \times 10^{-9}$ ，即 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$ ，但两者相差不大，可以相互转化，在 BaSO_4 饱和溶液中加入饱和 Na_2CO_3 溶液，也可以转化成 K_{sp} 较大的 BaCO_3 。

(2) 有关溶液酸碱性的常见考法

①利用较强酸制较弱酸来比较酸性

如 $\text{NaClO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{HClO}$ ，则酸性 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$ 。

②利用同浓度对应盐的碱性强弱来比较酸性

如测量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaA 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaB 溶液的 pH， NaA 的 pH 大，则酸性 $\text{HA} < \text{HB}$ 。

③利用同浓度对应酸溶液的导电性来比较酸性

如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 溶液的导电性比 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HB 溶液的强(或 pH 小)，则酸性 $\text{HA} > \text{HB}$ 。

④弱酸酸式盐的电离程度与水解程度比较

如测量酸式盐溶液的酸碱性，若 NaHA 溶液呈酸性，则 HA^- 的电离程度大于水解程度。

3. 无机化学部分

(1) 金属性强弱

- ①依据最高价氧化物对应水化的碱性强弱来比较。
- ②依据单质与水或非氧化性酸反应置换出氢气的难易程度来比较。
- ③依据金属单质之间的置换反应来比较。
- ④依据金属单质的还原性或离子的氧化性强弱来比较。
- ⑤依据金属活动性顺序来比较。
- ⑥依据原电池的正负极。
- ⑦依据电解池的阴极放电顺序。

(2) 非金属性强弱

- ①依据最高价氧化物的水化物酸性强弱来比较。
- ②依据非金属元素单质与 H_2 化合的难易程度来比较。
- ③依据形成气态氢化物的稳定性来比较。
- ④依据单质的氧化性或阴离子的还原性越弱来比较。
- ⑤依据与盐溶液或气体、无氧酸溶液间的置换反应来比较。
- ⑥依据与同一种金属反应，生成化合物中金属元素的化合价的高低进来比较。
- ⑦依据电解池的阳极放电顺序。

(3) 氧化性、还原性强弱比较

同一化学反应，氧化性：氧化剂 > 氧化产物；还原性：还原剂 > 还原产物

(4) 常见离子的检验

离子	试剂	现象	注意
Cl^- 、 Br^- 、 I^-	$AgNO_3$ 溶液和稀 HNO_3	$AgCl$ (白色)、 $AgBr$ (淡黄色)、 AgI (黄色)	
SO_4^{2-}	稀盐酸和 $BaCl_2$ 溶液	白色沉淀	先用稀盐酸酸化
CO_3^{2-}	稀盐酸和澄清石灰水	澄清石灰水变浑浊	SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 、 HCO_3^- 有干扰
SO_3^{2-}	稀 H_2SO_4 和品红溶液	产生有刺激性气味的气体，且气体能使品红溶液褪色	HSO_3^- 有干扰
I^-	氯水(少量)， CCl_4	下层为紫红色	
NH_4^+	浓 $NaOH$ 溶液和湿润的红色石蕊试纸	产生有刺激性气味的气体，且气体能使湿润的红色石蕊试纸变蓝	要加热
Fe^{2+}	① $KSCN$ 溶液和氯水 ② 铁氰化钾溶液 $K_3[Fe(CN)_6]$	① 先是无变化，滴加氯水后变红色； ② 生成蓝色沉淀	先加 $KSCN$ 溶液，无变化，再加氯水

离子	试剂	现象	注意
Fe^{3+}	①KSCN 溶液 ②苯酚溶液 ③NaOH 溶液	①红色 ②紫色 ③红褐色沉淀	K ⁺ 要透过蓝色钴玻璃片观察焰色
Na^+ 、 K^+	Pt(Fe)丝和稀盐酸	火焰分别呈黄色、紫色	

【经典再现】

11-2. 25 °C, 探究 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHC}_2\text{O}_4$ 溶液的性质。下列实验方案能达到探究目的的是

选项	探究目的	实验方案
A	钾元素的焰色试验	用洁净的铂丝蘸取溶液在酒精灯火焰上灼烧, 观察火焰的颜色
B	HC_2O_4^- 是否有还原性	向 2 mL KHC_2O_4 溶液中滴加氯水, 再滴入 AgNO_3 溶液, 观察是否有白色沉淀产生
C	HC_2O_4^- 是否水解	向 2 mL KHC_2O_4 溶液中滴加 2~3 滴酚酞试液, 观察溶液颜色的变化
D	比较溶液中 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 与 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 的大小	用 pH 计测量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHC}_2\text{O}_4$ 溶液的 pH

11-3. 探究 NaClO 溶液的性质, 下列实验方案能达到探究目的的是

选项	探究目的	实验方案
A	检验 NaClO 溶液中的 Na^+	用洁净的铂丝蘸取少量 NaClO 溶液, 在酒精灯上灼烧, 透过蓝色钴玻璃观察火焰颜色
B	检验 NaClO 溶液的氧化性	将 NaClO 溶液滴加到淀粉 KI 溶液中, 观察溶液颜色变化
C	检验 NaClO 溶液的 pH	用洁净的玻璃棒蘸取 NaClO 溶液滴在 pH 试纸上, 待变色后与标准比色卡比对
D	检验 NaClO 溶液的还原产物	将少量 NaClO 溶液与 FeCl_2 充分反应后, 滴加硝酸酸化的硝酸银溶液, 观察沉淀产生情况

11-4. 室温下, 下列实验探究方案能达到探究目的的是

选项	探究方案	实验目的
A	向 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中滴入硫酸酸化的 H_2O_2 溶液, 观察溶液颜色变化	探究 H_2O_2 与 Fe^{3+} 氧化性强弱
B	用 pH 计分别测定等体积的 CH_3COOH 溶液和 CH_2ClCOOH 溶液的 pH	探究键的极性对羧酸酸性的影响
C	向圆底烧瓶中加入 2.0 g NaOH、15 mL 无水乙醇、碎瓷片和 5 mL 1-溴丁烷, 微热, 将产生的气体通入酸性 KMnO_4 溶液, 观察现象	探究 1-溴丁烷的消去产物
D	向甲、乙两支试管中分别加入 10 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液, 向甲试管中加入少量 FeCl_3 晶体, 振荡、静置, 对比观察溶液颜色变化	探究反应物浓度对水解平衡的影响

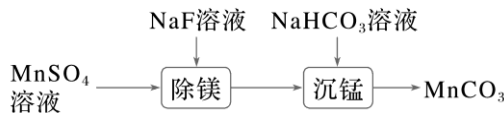
【参考答案】DBD

十二、电解质溶液中的离子浓度与平衡

【品读高考】

12-1. (2023·江苏)室温下,用含少量 Mg^{2+} 的 MnSO_4 溶液制备 MnCO_3 的过程如图所示。

已知 $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)=5.2 \times 10^{-11}$, $K_{\text{a}}(\text{HF})=6.3 \times 10^{-4}$ 。下列说法正确的是



- A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF 溶液中: $c(\text{F}^-)=c(\text{Na}^+)+c(\text{H}^+)$
- B. “除镁”得到的上层清液中: $c(\text{Mg}^{2+})=\frac{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}{c(\text{F}^-)}$
- C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液中: $c(\text{CO}_3^{2-})=c(\text{H}^+)+c(\text{H}_2\text{CO}_3)-c(\text{OH}^-)$
- D. “沉锰”后的滤液中: $c(\text{Na}^+)+c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)+c(\text{HCO}_3^-)+2c(\text{CO}_3^{2-})$

【答案解析】C

A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{OH}^-)+c(\text{F}^-)=c(\text{H}^+)+c(\text{Na}^+)$, 检查微粒是否遗漏以及电荷系数;

B. “除镁”得到的上层清液中为 MgF_2 的饱和溶液, $c(\text{Mg}^{2+})=\frac{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}{c^2(\text{F}^-)}$, B 错误;

C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{CO}_3^{2-})+c(\text{OH}^-)=c(\text{H}^+)+c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 故 $c(\text{CO}_3^{2-})=c(\text{H}^+)+c(\text{H}_2\text{CO}_3)-c(\text{OH}^-)$, C 正确;

D. “沉锰”后的滤液中还存在 F^- 、 SO_4^{2-} 等离子, 故电荷守恒中应增加其他离子使等式成立, D 错误。故选 C。

【高考纵览】

纵观 2021—2023 年高考及两次适应性考试, 第 12 题(电解质溶液中的离子浓度与平衡)主要侧重考查: 三大守恒(电荷守恒、物料守恒、质子守恒); 结合平衡常数, 判断溶液中的离子浓度关系、反应进行的方向; 离子反应方程式的正误等。

1. 电离平衡和水解平衡:

(1)三个守恒式: 电荷守恒式、物料守恒式、质子守恒式(可由前两式推出)

(2)两个平衡常数:

$$\textcircled{1} \text{ 电离常数 } \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_{\text{a}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

$$\text{水解常数 } \text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^- \quad K_{\text{h}} = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}}$$

$$\textcircled{2} \text{ 一级电离常数 } \text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^- \quad K_{\text{a1}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$$

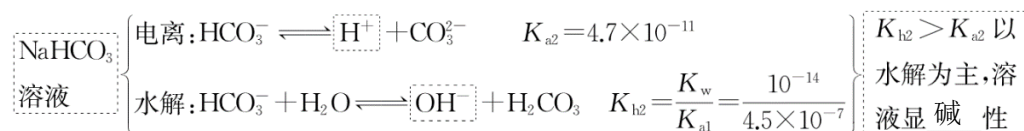
$$\text{水解常数 } \text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^- \quad K_{\text{h}} = \frac{c(\text{H}_2\text{A}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HA}^-)} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a1}}}$$

$$\text{二级电离常数 } \text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-} \quad K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$$

$$\text{水解常数 } \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^- \quad K_{\text{h}} = \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^{2-})} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a2}}}$$

(3)有关溶液中离子浓度的大小判断和计算,一般可分为单一溶液或混合溶液,解决问题的基本方法主要为:一是守恒思想的运用,电荷守恒、物料守恒以及质子守恒的结合;二是常数的运用,尤其是电离常数、水的离子积和水解常数的综合;三是内在反应、溶液的酸碱性的正确判断。

如:①酸式盐溶液电离程度和水解程度的比较



②混合溶液(缓冲溶液)电离程度和水解程度的比较

25 °C时, 0.1 mol·L⁻¹ CH₃COOH 和 0.1 mol·L⁻¹ CH₃COONa 等体积混合的溶液中:

由于 $K_a = 1.75 \times 10^{-5} > K_h = \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}}$, 故电离大于水解, 溶液显酸性, 溶液的 $\text{pH} \approx -\lg K_a = 4.76$ 。

③计算: 室温下, pH=6 的 NH₄Cl 溶液中: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$ _____。

质子守恒: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, $c(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 代入计算得 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 9.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 沉淀溶解平衡:

(1)通过比较某温度下难溶电解质的溶度积常数 K_{sp} 与该溶液中有关离子浓度幂的乘积——离子积 Q_c 的相对大小, 可以判断难溶电解质在给定条件下沉淀能否生成或溶解。

$Q_c > K_{sp}$, 溶液过饱和, 有沉淀析出;

$Q_c = K_{sp}$, 溶液饱和, 沉淀与溶解处于平衡状态;

$Q_c < K_{sp}$, 溶液未饱和, 无沉淀析出。

(2)溶度积常数的大小判断(沉淀 A、B 类型相同)

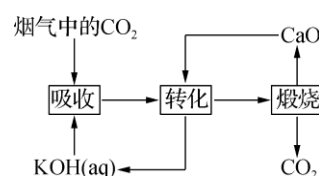
注意: 起始浓度(稀溶液)要相等; 沉淀的颜色要不同; 沉淀剂要少量。

①若加入稀溶液, 发生沉淀 A → 沉淀 B 的转化, 则可推出 $K_{sp}(\text{B}) < K_{sp}(\text{A})$ 。

②若加入饱和溶液或浓溶液, 发生沉淀 A → 沉淀 B 的转化, 则无法推出 $K_{sp}(\text{B}) < K_{sp}(\text{A})$ 。

【经典再现】

12-2. 一种捕集烟气中 CO₂ 的过程如图所示。室温下以 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液吸收 CO₂, 若通入 CO₂ 所引起的溶液体积变化和 H₂O 挥发可忽略, 溶液中含碳物种的浓度 $c_{\text{总}} = c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$ 。H₂CO₃ 电离常数分别为 $K_{a1} = 4.4 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2} = 4.4 \times 10^{-11}$ 。下列说法正确的是



A. KOH 吸收 CO₂ 所得到的溶液中: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{HCO}_3^-)$

B. KOH 完全转化为 K₂CO₃ 时, 溶液中: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

C. KOH 溶液吸收 CO₂, $c_{\text{总}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$

D. 如图所示的“吸收”“转化”过程中, 溶液的温度下降

12-3. 室温下, 将 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液和 NaOH 溶液按一定比例混合, 可用于测定溶液中钙的含量。测定原理: ① $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$; ② $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

③ 用稀硫酸酸化的 KMnO_4 溶液滴定②中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

已知: 室温下 $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5.90 \times 10^{-2}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 6.40 \times 10^{-5}$, $K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2.34 \times 10^{-9}$ 。

下列说法正确的是

- A. NaHC_2O_4 溶液中: $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) < c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
 B. NaOH 完全转化为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时, 溶液中: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$
 C. ①中反应静置后的上层清液中: $c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)$
 D. ③发生反应的离子方程式: $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

12-4. 室温下, 用 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液浸泡 CaSO_4 粉末, 一段时间后过滤, 向滤渣中加稀醋酸, 产生气泡。已知 $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 5 \times 10^{-5}$, $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3 \times 10^{-9}$ 。下列说法正确的是

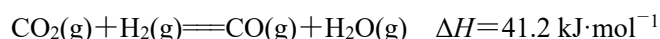
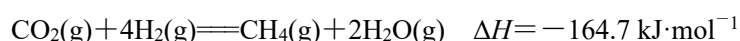
- A. $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中存在: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
 B. 反应 $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ 正向进行, 需满足 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} > \frac{5}{3} \times 10^4$
 C. 过滤后所得清液中一定存在: $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$ 且 $c(\text{Ca}^{2+}) \leq \frac{K_{sp}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})}$
 D. 滤渣中加入醋酸发生反应的离子方程式: $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

【参考答案】CDC

十三、化学反应体系条件综合分析

【品读高考】

13-1. (2023·江苏) 二氧化碳加氢制甲烷过程中的主要反应为



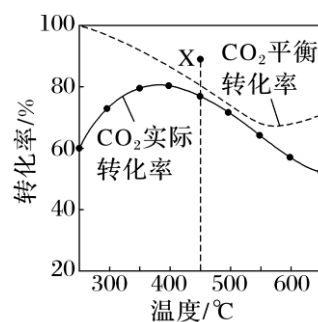
在密闭容器中, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $n_{\text{起始}}(\text{CO}_2) : n_{\text{起始}}(\text{H}_2) = 1 : 4$ 时, CO_2 平衡转化率、在催化剂作用下反应相同时间所测得的 CO_2 实际转化率随温度的变化如图所示。 CH_4 的选择性可表示为

$\frac{n_{\text{生成}}(\text{CH}_4)}{n_{\text{反应}}(\text{CO}_2)} \times 100\%$ 。下列说法正确的是

- A. 反应 $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$ 的焓变 $\Delta H = -205.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 B. CH_4 的平衡选择性随着温度的升高而增加
 C. 用该催化剂催化二氧化碳反应的最佳温度范围约为 $480 \sim 530^\circ\text{C}$
 D. 450°C 时, 提高 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}$ 的值或增大压强, 均能使 CO_2 平衡转化率达到 X 点的值

【答案解析】D

A. 由盖斯定律可知反应 $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$ 的 $\Delta H = -2 \times 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 164.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -247.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 错误;



B. $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为放热反应, 升高温度反应正向进行程度减小, CH_4 的含量降低, 故 CH_4 的平衡选择性随着温度的升高而降低, B 错误;

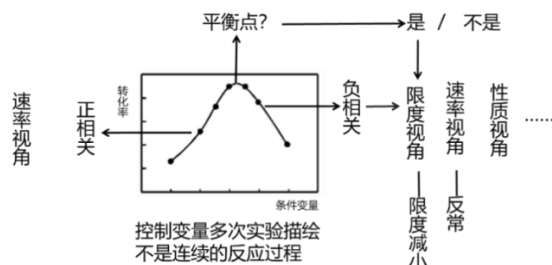
C. 由图可知温度范围约为 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 时二氧化碳实际转化率最高且趋近于平衡转化率, 催化剂的活性最大, 此时为最适温度, 温度继续增加, 催化剂活性下降, C 错误;

D. 450°C 时, 提高 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}$ 的值可提高二氧化碳的平衡转化率, 增大压强反应 I 平衡正向移动, 可提高二氧化碳的平衡转化率, 均能使 CO_2 平衡转化率达到 X 点的值, D 正确。

【高考纵览】

纵观 2021—2023 年高考及两次适应性考试, 第 13 题主要涉及: 盖斯定律, 外界条件(包括温度、催化剂、压强、投料比等)改变对平衡转化率、平衡选择性的影响, 非平衡状态如何提高转化率, 反应条件的选择等。化学反应速率和化学平衡的考查方向如下。

(1) 条件变量—转化率类曲线图解题策略:



厘清转化率和平衡转化率: 一定时间内的转化率(如一定流速下的转化率)取决于化学反应速率, 而平衡转化率是特定条件下(一定浓度、温度、压强)的最大转化率。

(2) 平衡常数 K 与温度的关系

温度变化	可逆反应的 ΔH	平衡常数 K
升温	吸热反应, $\Delta H > 0$	增大
降温		减小
升温	放热反应, $\Delta H < 0$	减小
降温		增大

(3) 化学平衡与平衡转化率

① 一般转化率和平衡转化率

转化率有未达到平衡时的“一般转化率”和已达到平衡时的“平衡转化率”, 在审题时一定要注意转化率是不是“平衡转化率”。

② 转化率与温度的关系

可逆反应的 ΔH	升高温度
吸热反应, $\Delta H > 0$	未达到平衡时, 升温转化率增大
	已达到平衡时, 升温平衡转化率增大
放热反应, $\Delta H < 0$	未达到平衡时, 升温转化率增大
	已达到平衡时, 升温平衡转化率减小

(4)有关多重平衡及选择性的问题：在多重平衡中，几个可逆反应是相互影响的。

①如果主反应的生成物又与主反应的某一反应物发生另一个可逆反应，那么该反应物的平衡转化率就会增大。

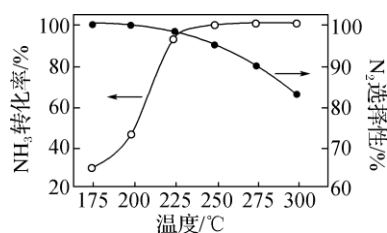
②在一定温度下，特定的混合体系，多重平衡选择性为定值。因为平衡常数不变，催化剂的选用与品种无关。催化剂不能提高某一物质的平衡转化率。

③如果在同一条件下，两个物质同时可以发生几个可逆反应，那么催化剂的选用就可以使其中某一反应的选择性提高(如 2021·江苏卷 14 题)。

④多重平衡体系中随着温度的升高，如果两个物质的选择之和等于 100%，那么两者的选择性变化曲线呈镜像对称(如 2022·江苏卷 13 题)。

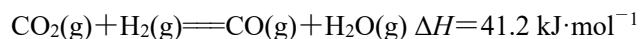
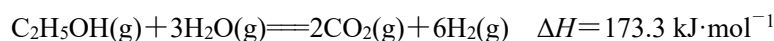
【经典再现】

13-2. NH_3 与 O_2 作用分别生成 N_2 、 NO 、 N_2O 的反应均为放热反应。工业尾气中的 NH_3 可通过催化氧化为 N_2 除去。将一定比例 NH_3 、 O_2 和 N_2 混合气体以一定流速通过装有催化剂的反应管， NH_3 的转化率， N_2 的选择性 $[\frac{2n_{\text{生成}}(\text{N}_2)}{n_{\text{总转化}}(\text{NH}_3)} \times 100\%]$ 与温度的关系如图所示。下列说法正确的是

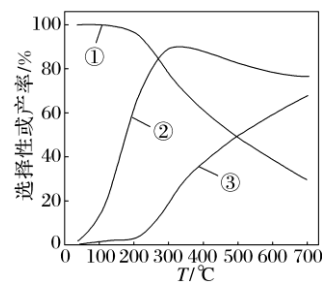


- A. 其他条件不变，升高温度， NH_3 的平衡转化率增大
- B. 其他条件不变，在 175~300°C 范围，随着温度的升高，出口处氮气、氮氧化物的量均不断增大
- C. 催化氧化除去尾气中的 NH_3 应选择反应温度高于 250°C
- D. 高效除去尾气中的 NH_3 ，需研发低温下 NH_3 转化率高和 N_2 选择性高的催化剂

13-3. 乙醇-水催化重整可获得 H_2 。其主要反应为



在 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $n_{\text{始}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n_{\text{始}}(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3$ 时，若仅考虑上述反应，平衡时 CO_2 和 CO 的选择性及 H_2 的产率随温度的变化



如图所示。 CO 的选择性 $=\frac{n_{\text{生成}}(\text{CO})}{n_{\text{生成}}(\text{CO}_2) + n_{\text{生成}}(\text{CO})} \times 100\%$ ，下列说法正确的是

- A. 图中曲线①表示平衡时 H_2 产率随温度的变化
- B. 升高温度，平衡时 CO 的选择性增大
- C. 一定温度下，增大 $\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{H}_2\text{O})}$ 可提高乙醇平衡转化率
- D. 一定温度下，加入 $\text{CaO}(\text{s})$ 或选用高效催化剂，均能提高平衡时 H_2 产率

【参考答案】DB

第二部分 非选择题

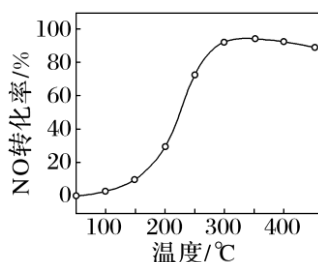
十四、无机物及其应用

【品读高考】

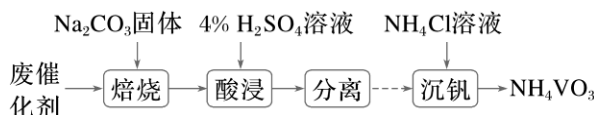
14-1. (江苏·2023) $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂能催化 NH_3 脱除烟气中的 NO , 反应为 $4\text{NH}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{NO}(\text{g}) = 4\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = -1\,632.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1) 催化剂的制备。将预先制备的一定量的 WO_3/TiO_2 粉末置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水中, 在搅拌下加入一定量的 NH_4VO_3 溶液, 经蒸发、焙烧等工序得到颗粒状 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。在水溶液中 VO_3^- 水解为 H_3VO_4 沉淀的离子方程式为_____；反应选用 NH_4VO_3 溶液而不选用 NaVO_3 溶液的原因是_____。

(2) 催化剂的应用。将一定物质的量浓度的 NO 、 O_2 、 NH_3 (其余为 N_2) 气体匀速通过装有 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的反应器, 测得 NO 的转化率随温度的变化如图所示。反应温度在 $320\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, NO 转化率随温度变化不明显的原因是_____；反应温度高于 $380\text{ }^\circ\text{C}$, NO 转化率下降, 除因为进入反应器的 NO 被还原的量减少外, 还有_____ (用化学方程式表示)。



(3) 废催化剂的回收。回收 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 废催化剂并制备 NH_4VO_3 的过程可表示为



① 酸浸时, 加料完成后, 以一定速率搅拌反应。提高钒元素浸出率的方法还有_____。

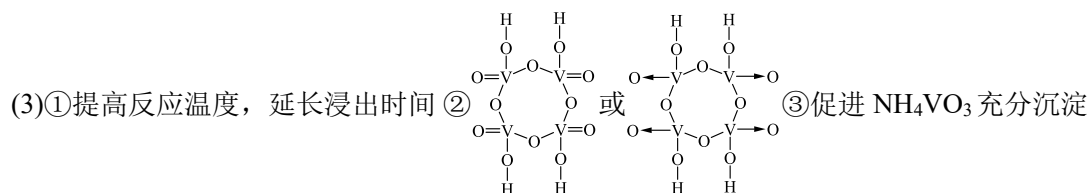
② 通过萃取可分离钒和钨, 在得到的钒酸中含有 $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ 。已知 $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ 具有八元环结构, 其结构式可表示为_____。

③ 向 $\text{pH}=8$ 的 NaVO_3 溶液中加入过量的 NH_4Cl 溶液, 生成 NH_4VO_3 沉淀。已知: $K_{\text{sp}}(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 1.7 \times 10^{-3}$, 加过量 NH_4Cl 溶液的的目的是_____。

【答案解析】

(1) $\text{VO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{VO}_4 \downarrow + \text{OH}^-$ 或 $\text{VO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{VO}_4 \downarrow + \text{NH}_3$ 制得催化剂中不含 Na^+

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



解析：

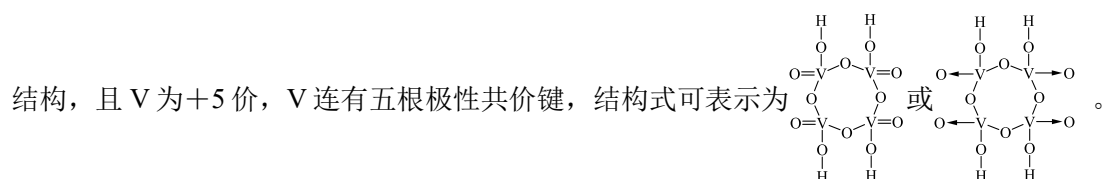
(1)在水溶液中 VO_3^- 水解为 H_3VO_4 沉淀的离子方程式为 $\text{VO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{VO}_4 \downarrow + \text{OH}^-$ 或

$\text{VO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{VO}_4 \downarrow + \text{NH}_3$ ；反应选用 NH_4VO_3 溶液而不选用 NaVO_3 溶液的原因是制得的催化剂中不含 Na^+ ；

(2)反应温度在 $320\sim 360^\circ\text{C}$ 范围内，NO 转化率随温度变化不明显的原因是此温度范围内，催化剂活性变化不大，消耗 NO 的反应速率与生成 NO 的反应速率随温度升高而增大，对 NO 转化率的影响相互抵消。反应温度高于 380°C ，NO 转化率下降，有可能体系产生了 NO，

如 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[380^\circ\text{C}]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

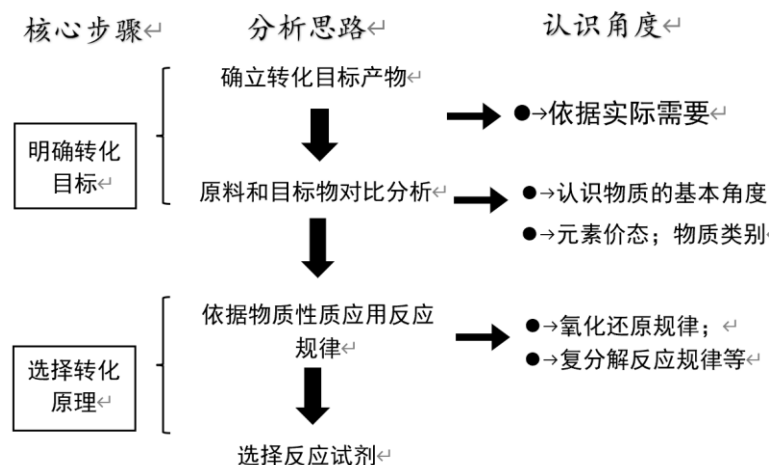
(3)提高钒元素浸出率的方法还有提高反应温度、延长浸出时间，已知 $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ 具有八元环



NH_4VO_3 饱和溶液中存在溶解平衡 $\text{NH}_4\text{VO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{VO}_3^-(\text{aq})$ ，加过量 NH_4Cl 溶液有利于增加铵根离子浓度，促进平衡向析出沉淀的方向移动，提高 NH_4VO_3 的含量，促进 NH_4VO_3 充分沉淀。

【高考纵览】

(1)建构流程中物质转化分析模型



(2)建构流程题思维模型

①**化工生产价值追求**：原料利用率(转化率)高、产率高、绿色无污染、经济效益高

②**工艺流程各阶段考察方式及注意点**：

原料预处理阶段：提高原料利用率(考查影响反应速率的因素和进行程度)并除杂。

除杂阶段：(对于高电荷的阳离子如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等可调 pH 除去，对于 Fe^{2+} 可先氧化成 Fe^{3+} 再调 pH 除去，对于 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 可用氟化物(如 NaF 、 NH_4F 等)沉淀除去，对于 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等重金属离子可用硫化物沉淀或沉淀转化除去， Co^{2+} 、 Ni^{2+} 离子常用萃取法除去)及分离提纯操作。

核心反应阶段：物质的转化(考查反应原理：方程式的书写、氧化还原原理、酸碱反应、沉淀生成或转化等)，反应条件的控制(加料方式、试剂浓度与用量、温度、pH 环境等)

产品获得阶段：沉淀的生成(考查沉淀完全的检验、沉淀洗涤及洗涤完全的检验)，晶体的获得(结晶法的选择、晶体的洗涤、用某试剂洗涤晶体的目的)，副产物的循环利用或回收利用，尾气的处理等

③**提高反应速率的措施及原理**

原理	措施
增大接触面积	1. 研磨、粉碎、喷洒、加速搅拌、气液逆流等方式
升高温度	选择适宜的温度 1. 温度过高，可能引起物质的挥发或分解、盐类水解、影响催化剂的活性、对反应容器的影响、能耗大成本高等 2. 温度过低，反应速率和物质转化率较低
增大反应物浓度、加压(气体)	1. 选择合适的投料比，反应物的氧化(或还原)效果好 2. 加压一般是提高气体反应物浓度措施，在固体、液体反应的体系中并不适宜。 3. 生产中常使 廉价易得的原料适当过量 ，以提高反应速率和另一原料的利用率。(生产中也采取 移出生成物 方式提高原料利用率)
控制 pH	1. 加快反应速率，提高浸取率 2. 减少试剂浪费 3. 减少污染，绿色环保(如酸性过强生成 HF 、 SO_2 、 H_2S 等污染性气体)
催化剂	使用催化剂可提高反应速率， 不能提高平衡转化率，但是可以提高限定时间转化率。
其他因素	如 NaOH 溶液除去金属表面油污、用化学法除去金属 Al 表面氧化物、形成原电池加快反应速率

④**反应条件的控制**

控制 pH	1. 抑制某离子水解 2. 使某些金属离子形成氢氧化物沉淀而分离。如：增大 pH(消耗 H^+)促使 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 除杂。如除去 Cu^{2+} 溶液中混有的 Fe^{3+} ，可加 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等物质。 3. 使某些金属离子形成胶体，胶体具有吸附性。 4. 与物质的性质有关，如氧化性、还原性、不稳定性等。
-------	---

控制体系的环境氛围	1.营造还原性氛围，防止还原性物质被氧化，如加入铁粉防止 Fe^{2+} 被氧化。 2.加入氧化剂进行氧化，如加入绿色氧化剂 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化转化为 Fe^{3+} 。 3.在空气中要考虑 O_2 、 H_2O 、 CO_2 等是否参与反应或能否达到隔绝空气，防氧化、水解、潮解等目的 4.通入空气：①氧化某离子(如 SO_3^{2-} 、 Fe^{2+})；②起搅拌作用 5.蒸发或结晶时加对应酸或碱抑制某物质水解。如：从溶液中析出 FeCl_3 、 CuCl_2 、 AlCl_3 、 MgCl_2 、 ZnCl_2 等溶质时，应在干燥的 HCl 气流中加热，以抑制其水解并带走水分。
控制温度	$t^\circ\text{C}$ 水浴、冰水浴、油浴(高于 100°C) 1.加热：加速溶解、加快反应速率。 2.控制在 $T_1-T_2^\circ\text{C}$ 或保持温度在某 $^\circ\text{C}$ 左右：温度太低反应速率太慢(溶解速率太慢)，温度太高某物质容易分解(如 H_2O_2 、 NH_4HCO_3 、 NaHCO_3 等)。或者考虑平衡移动、防止副反应的发生。 3.低温： ①防止某物质在高温时分解(如氨水、 H_2O_2 、 NH_4HCO_3 等铵盐、浓 HNO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 KMnO_4 、 AgNO_3 等物质)； ②防止某物质挥发或者气体逸出(如氨水、苯、乙醇等有机物、 HCl 、 HNO_3 、液 Br_2 、 SO_2 、 Cl_2 、 H_2S)或碘升华； ③防止失去结晶水(在溶液中不用，低温干燥时常用)； ④降温(减压)可以减少能源成本，降低对设备的要求。
控制反应物的量	1.某反应物适当过量的原因分析：一般地，某反应物过量是为了提高另一反应物(不易得、价格高、有毒等)的转化率。 2.反应物不宜(易)过量太多的原因：一般地，反应物过量太多直接导致残留，还会导致后续反应中消耗更多试剂来消除过量的反应物，并对分离提纯造成困难，导致浪费。

(3)结构式推断

最外层电子与成键数的关系：

一般成键数	1	2	3	4	5	6
最外层电子数	1 或 7	6	5	4	3	
原子	H、X(卤素)	O、S	N、P	C、Si	B、Al	
特殊的成键数			3(B)	4(S)	5(P)	6(S)

元素化合价与共价键数目的关系

共价键数=极性键数+非极性共价键数 或共价键数= σ 键数+ π 键数

元素的化合价=该元素原子形成的极性共价键数

注意：若一个元素的化合价为非常见价态，必然形成非极性共价键，如 H_2O_2 中氧-1 价

不同价态常见含氧酸结构

一价		六价		
三价		七价		
四价		特殊		
五价				

(4) 晶胞结构与表征

晶体结构测定方法：X 射线衍射法

晶胞化学式：均摊法

离子晶体结构分析

		NaCl 型	CsCl 型	ZnS 型	CaF ₂ 型
晶胞					
配位数及影响因素	配位数	6	8	4	F ⁻ : 4; Ca ²⁺ : 8
	影响因素	阳离子与阴离子的半径比值越大，配位数越多，另外配位数还与阴、阳离子的电荷比有关等			
密度的计算(a 为晶胞棱长, N_A 为阿伏加德罗常数)		$\frac{4 \times 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$	$\frac{168.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$	$\frac{4 \times 97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$	$\frac{4 \times 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A \times a^3}$

晶胞结构投影图

晶胞结构	x 、 y 平面上的投影图	晶胞结构	x 、 y 平面上的投影图

(1) 判断投影图时，一定要注意 x 、 y 、 z 轴的方向。

(2) 上面结构模型中的原子也可以换为不同的原子，但在投影图中的位置不变。

【经典再现】

14-2. 硫铁化合物(FeS 、 FeS_2 等)应用广泛。

(1) 纳米 FeS 可去除水中微量六价铬[Cr(VI)]。在 $\text{pH}=4\sim 7$ 的水溶液中, 纳米 FeS 颗粒表面带正电荷, Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 形式存在, 纳米 FeS 去除水中 Cr(VI) 主要经过“吸附→反应→沉淀”的过程。

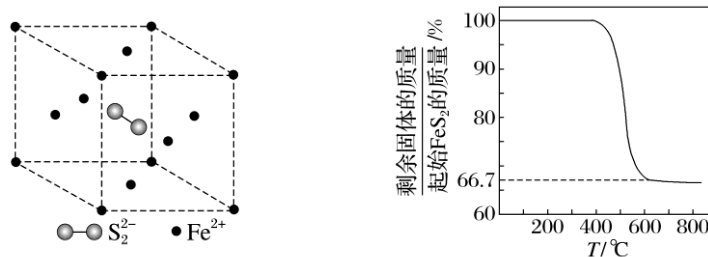
已知: $K_{\text{sp}}(\text{FeS})=6.5\times 10^{-18}$, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]=5.0\times 10^{-17}$; H_2S 电离常数分别为 $K_{\text{a1}}=1.1\times 10^{-7}$ 、 $K_{\text{a2}}=1.3\times 10^{-13}$ 。

①在弱碱性溶液中, FeS 与 CrO_4^{2-} 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和单质 S , 其离子方程式为_____。

②在弱酸性溶液中, 反应 $\text{FeS}+\text{H}^+\rightleftharpoons\text{Fe}^{2+}+\text{HS}^-$ 的平衡常数 K 的数值为_____。

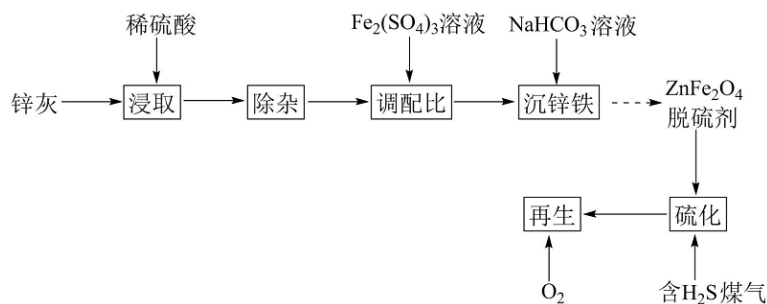
③在 $\text{pH}=4\sim 7$ 溶液中, pH 越大, FeS 去除水中 Cr(VI) 的速率越慢, 原因是_____。

(2) FeS_2 具有良好半导体性能。 FeS_2 的一种晶体与 NaCl 晶体的结构相似, 该 FeS_2 晶体的一个晶胞中 S_2^{2-} 的数目为_____, 在 FeS_2 晶体中, 每个 S 原子与三个 Fe^{2+} 紧邻, 且 $\text{Fe}-\text{S}$ 间距相等, 如图给出了 FeS_2 晶胞中的 Fe^{2+} 和位于晶胞体心的 S_2^{2-} (S_2^{2-} 中的 $\text{S}-\text{S}$ 键位于晶胞体对角线上, 晶胞中的其他 S_2^{2-} 已省略)。如图中用“—”将其中一个 S 原子与紧邻的 Fe^{2+} 连接起来。



(3) FeS_2 、 FeS 在空气中易被氧化, 将 FeS_2 在空气中氧化, 测得氧化过程中剩余固体的质量与起始 FeS_2 的质量的比值随温度变化的曲线如图所示。800 $^\circ\text{C}$ 时, FeS_2 氧化成含有两种元素的固体产物为_____ (填化学式, 写出计算过程)。

14-3. 以锌灰(含 ZnO 及少量 PbO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2)和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为原料制备的 ZnFe_2O_4 脱硫剂, 可用于脱除煤气中的 H_2S 。脱硫剂的制备、硫化、再生过程可表示为



(1) “除杂”包括加足量锌粉、过滤加 H_2O_2 氧化等步骤。除 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 外, 与锌粉反应的离子还有_____ (填化学式)。

(2) “调配比”前, 需测定 ZnSO_4 溶液的浓度。准确量取 2.50mL 除去 Fe^{3+} 的 ZnSO_4 溶液于

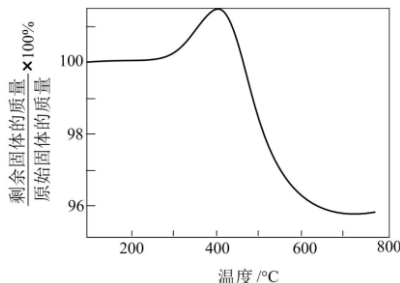
100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度；准确量取 20.00mL 稀释后的溶液于锥形瓶中，滴加氨水调节溶液 pH=10，用 $0.0150\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)溶液滴定至终点(滴定反应为 $\text{Zn}^{2+}+\text{Y}^{4-}=\text{ZnY}^{2-}$)，平行滴定 3 次，平均消耗 EDTA 溶液 25.00mL。计算 ZnSO_4 溶液的物质的量浓度_____ (写出计算过程)。

(3)400℃时，将一定比例 H_2 、 CO 、 CO_2 和 H_2S 的混合气体以一定流速通过装有 ZnFe_2O_4 脱硫剂的硫化反应器。

①硫化过程中 ZnFe_2O_4 与 H_2 、 H_2S 反应生成 ZnS 和 FeS ，其化学方程式为_____。

②硫化一段时间后，出口处检测到 COS。研究表明 ZnS 参与了 H_2S 与 CO_2 生成 COS 的反应，反应前后 ZnS 的质量不变，该反应过程可描述为_____。

(4)将硫化后的固体在 $\text{N}_2:\text{O}_2=95:5$ (体积比)的混合气体中加热再生，固体质量随温度变化的曲线如图所示。在 280~400℃ 范围内，固体质量增加的主要原因是_____。



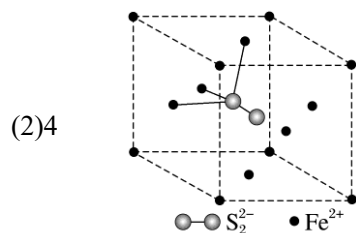
【参考答案】

14-2

(1)① $\text{FeS}+\text{CrO}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}(\text{OH})_3+\text{Cr}(\text{OH})_3+\text{S}+2\text{OH}^-$

② 5×10^{-5}

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



(3) Fe_2O_3 ;

设 FeS_2 氧化成含有两种元素的固体产物化学式为 FeO_x ， $M(\text{FeS}_2)=120\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则 $M(\text{FeO}_x)=120\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\times 66.7\%=80.04\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则 $56+16x=80.04$ ， $x\approx\frac{3}{2}$ ，即固体产物为 Fe_2O_3

14-3

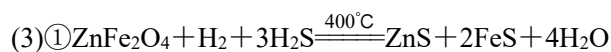
(1) Fe^{3+} 、 H^+

(2)稀释后的 ZnSO_4 溶液中：

$$c(\text{Zn}^{2+})=\frac{c(\text{Y}^{4-})\cdot V(\text{Y}^{4-})}{V(\text{Zn}^{2+})}=\frac{0.0150\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 25\text{mL}}{20.00\text{mL}}=1.875\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

原 ZnSO_4 溶液中:

$$c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{1.875 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 100 \text{ mL}}{2.50 \text{ mL}} = 0.750 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



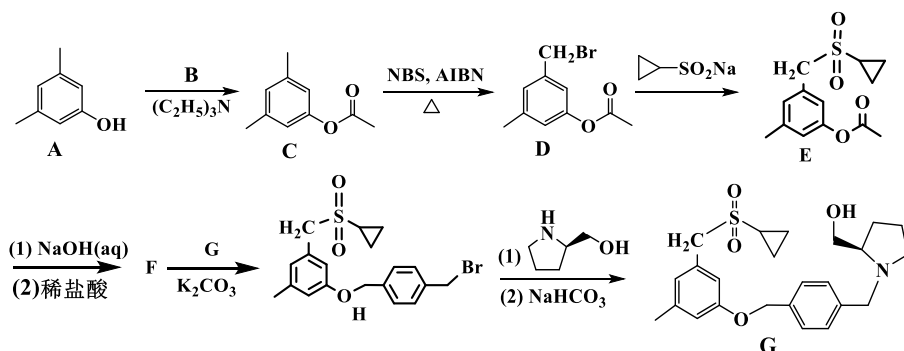
② ZnS 与 CO_2 反应生成 COS 和 ZnO , ZnO 再与 H_2S 反应转化为 ZnS 和 H_2O

(4) ZnS 、 FeS 部分被氧化生成硫酸盐

十五、有机化学综合

【品读高考】

15-1. (2023·江苏) 化合物 I 是鞘氨醇激酶抑制剂, 其合成路线如下:



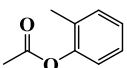

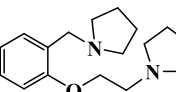
(1) 化合物 A 的酸性比环己醇的 _____ (填“强”或“弱”或“无差别”)。

(2) B 的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$, 可由乙酸与 SOCl_2 反应合成, B 的结构简式为 _____。

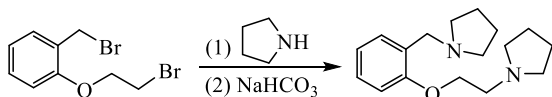
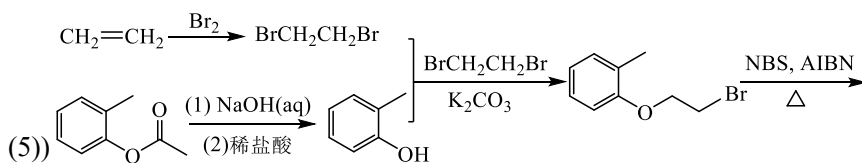
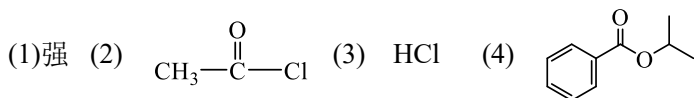
(3) $\text{A} \rightarrow \text{C}$ 中加入 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 是为了结合反应中产生的 _____ (填化学式)。

(4) 写出同时满足下列条件的 C 的一种同分异构体的结构简式: _____。

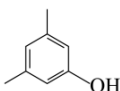
碱性条件水解后酸化生成两种产物, 产物之一的分子中碳原子轨道杂化类型相同且室温下不能使 2% 酸性 KMnO_4 溶液褪色; 加热条件下, 铜催化另一产物与氧气反应, 所得有机产物的核磁共振氢谱中只有 1 个峰。

(5) 写出以 、 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 为原料制备  (须用 NBS 和 AIBN, 无机试剂和有机溶剂任用, 合成路线流程图示例见本题题干)。

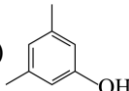
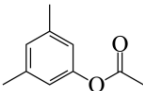
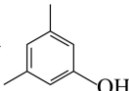
【答案解析】

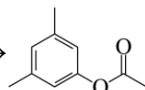


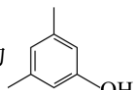
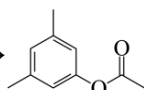
解析:

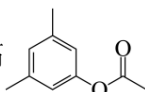
(1) 化合物 A:  中含有酚羟基, 苯环与羟基的相互作用, 增大了羟基 O—H 的极性,

故酚羟基酸性强于醇羟基, 故化合物 A 的酸性比环己醇的强。

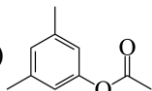
(2)  与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ 发生取代反应生成 , 可推知化学方程式为 

+ CH_3COCl \rightarrow  + HCl , 可知 B 为 CH_3COCl 。

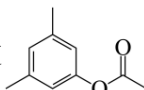
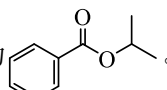
(3) $\text{A} \rightarrow \text{C}$ 的化学方程式为  + CH_3COCl \rightarrow  + HCl , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 显碱性, 可

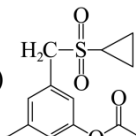
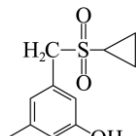
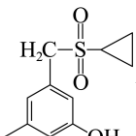
以与 HCl 发生中和反应促进上述反应平衡正向移动, 提高  的产率, 故 $\text{A} \rightarrow \text{C}$ 中

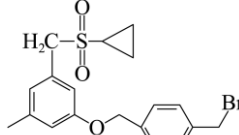
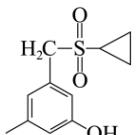
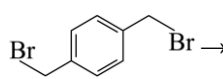
加入 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 是为了结合反应中产生的 HCl 。

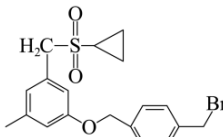
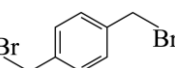
(4)  的同分异构体在碱性条件水解后酸化生成两种产物, 产物之一的分子中碳

原子轨道杂化类型相同且室温下不能使 2% 酸性 KMnO_4 溶液褪色, 说明其同分异构体含酯基, 且其中一种水解产物为苯甲酸; 另一水解产物为丙醇, 且加热条件下, 铜催化该产物与氧气反应, 所得有机产物的核磁共振氢谱中只有 1 个峰, 由此确定该醇为 2-丙醇, 由此

确定  的同分异构体为 。

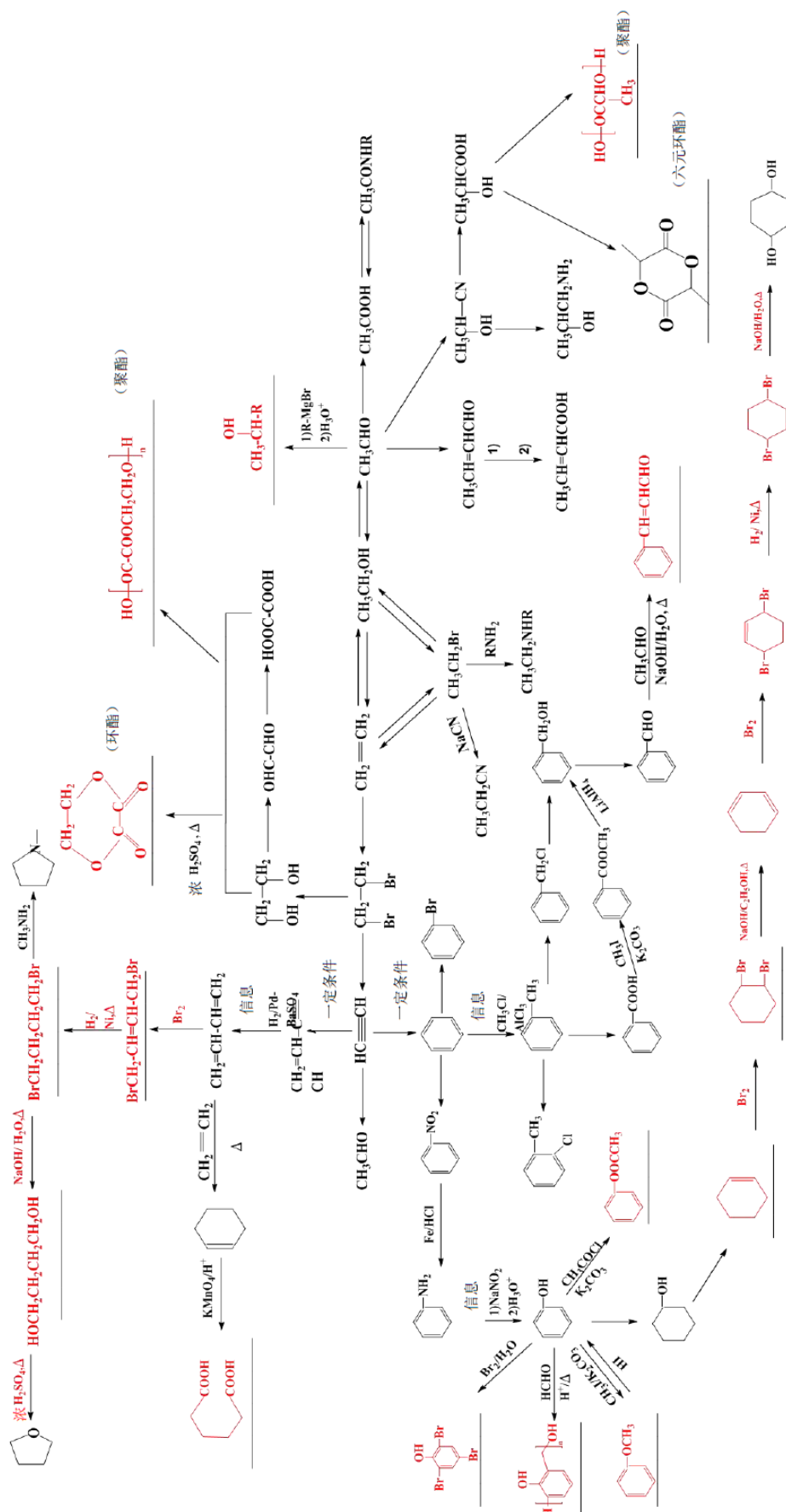
(5)  发生水解反应得到 F: ,  与 $\text{G}(\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2)$ 发生取代反应得

到 , 可知化学方程式为  +  \rightarrow

 + HBr , 由此推知 G 为 。

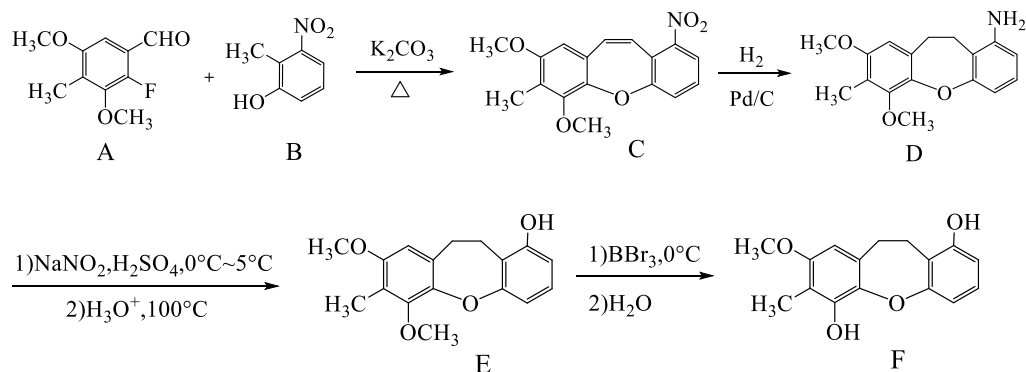
(6) 结合 $\text{F} \rightarrow \text{H}$ 可设计以下合成路线:

3. 以乙烯为原料完成常见有机物的转化(教材有机物性质与转化, 含教材新增内容)



【经典再现】

15-2. F 是一种天然产物, 具有抗肿瘤等活性, 其人工合成路线如图:



(1) A 分子中采取 sp^2 杂化的碳原子数目是_____。

(2) B 的一种同分异构体同时满足下列条件, 写出该同分异构体的结构简式: _____。

①分子中不同化学环境的氢原子个数比是 2: 2: 2: 1。

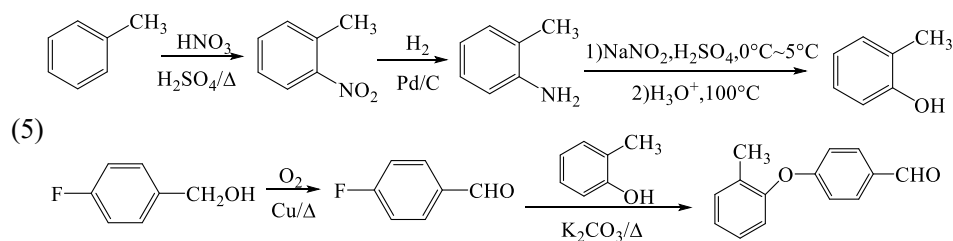
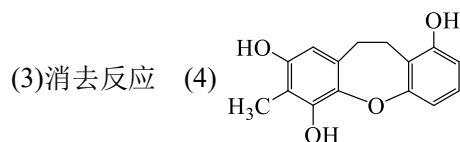
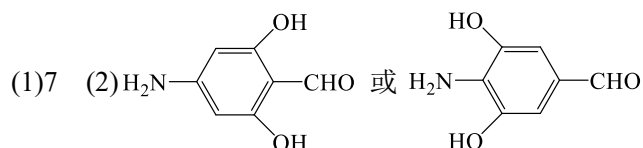
②苯环上有 4 个取代基, 且有两种含氧官能团。

(3) $A+B \rightarrow C$ 的反应需经历 $A+B \rightarrow X \rightarrow C$ 的过程, 中间体 X 的分子式为 $C_{17}H_{17}NO_6$ 。X \rightarrow C 的反应类型为_____。

(4) E \rightarrow F 中有一种分子式为 $C_{15}H_{14}O_4$ 的副产物生成, 该副产物的结构简式为_____。

(5) 写出以 和 为原料制备 的合成路线流程图(无机试剂和有机溶剂任用)。

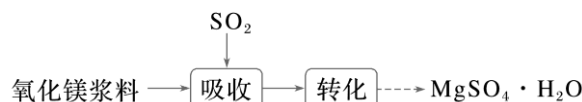
【参考答案】



十六、化学实验与计算

【品读高考】

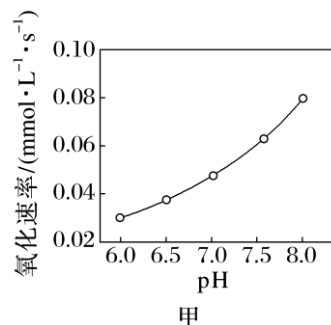
16—1. (2023·江苏)实验室模拟“镁法工业烟气脱硫”并制备 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其实验过程可表示为



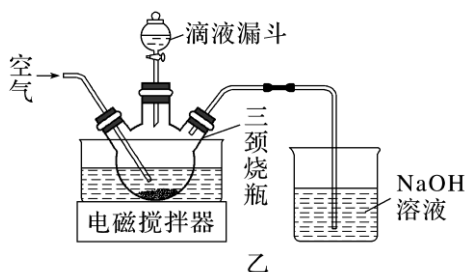
(1)在搅拌下向氧化镁浆料中匀速缓慢通入 SO_2 气体, 生成 MgSO_3 , 反应为 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{MgSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, 其平衡常数 K 与 $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3)$ 、 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 、 $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 的代数关系式为 $K =$ _____; 下列实验操作一定能提高氧化镁浆料吸收 SO_2 效率的有 _____ (填序号)。

- A. 水浴加热氧化镁浆料 B. 加快搅拌速率
C. 降低通入 SO_2 气体的速率 D. 通过多孔球泡向氧化镁浆料中通 SO_2

(2)在催化剂作用下 MgSO_3 被 O_2 氧化为 MgSO_4 。已知 MgSO_3 的溶解度为 0.57 g (20 °C), O_2 氧化溶液中 SO_3^{2-} 的离子方程式为 _____; 在其他条件相同时, 以负载钴的分子筛为催化剂, 浆料中 MgSO_3 被 O_2 氧化的速率随 pH 的变化如图甲所示。在 pH = 6~8 范围内, pH 增大, 浆料中 MgSO_3 的氧化速率增大, 其主要原因是 _____。



(3)制取 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体。在如图乙所示的实验装置中, 搅拌下, 使一定量的 MgSO_3 浆料与 H_2SO_4 溶液充分反应。 MgSO_3 浆料与 H_2SO_4 溶液的加料方式是 _____; 补充完整制取 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的实验方案: 向含有少量 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的 MgSO_4 溶液中, _____。(已知: Fe^{3+} 、 Al^{3+} 在 $\text{pH} \geq 5$ 时完全转化为氢氧化物沉淀; 室温下从 MgSO_4 饱和溶液中结晶出 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 150~170 °C 下干燥得到 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 实验中需要使用 MgO 粉末)

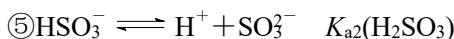
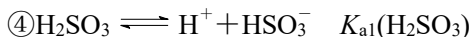
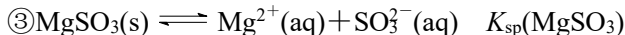
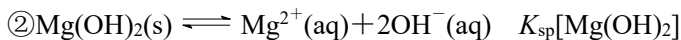
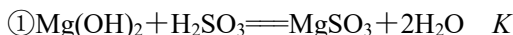


【答案解析】

(1)答案: $\frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] \times K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) \times K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3) \times K_w^2}$ BD

解析:

方法一: 通过子反应推导



根据盖斯定律, $\textcircled{1} = \textcircled{2} - \textcircled{3} + \textcircled{4} + \textcircled{5} - \textcircled{6} \times 2$,

$$\text{故 } K = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg(OH)}_2] \times K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) \times K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3) \times K_{\text{w}}^2}。$$

方法二: 通过平衡常数表达式推导

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} \\ &= \frac{1}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} \cdot \frac{c(\text{H}^{+}) \cdot c(\text{HSO}_3^{-})}{c(\text{H}^{+}) \cdot c(\text{HSO}_3^{-})} \cdot \frac{c(\text{H}^{+}) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{H}^{+}) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})} \cdot \frac{c(\text{Mg}^{2+})}{c(\text{Mg}^{2+})} \cdot \frac{c^2(\text{OH}^{-})}{c^2(\text{OH}^{-})} \\ &= \frac{c(\text{H}^{+}) \cdot c(\text{HSO}_3^{-})}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} \cdot \frac{c(\text{H}^{+}) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^{-})} \cdot c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^{-}) \cdot \frac{1}{c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})} \cdot \frac{1}{c^2(\text{H}^{+}) \cdot c^2(\text{OH}^{-})} \\ &= \frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg(OH)}_2] \times K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) \times K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3) \times K_{\text{w}}^2} \end{aligned}$$

加热可加快反应速率, 但温度升高, SO_2 在水中溶解度降低, 且会导致 H_2SO_3 受热分解, 不一定能提高吸收 SO_2 效率, A 错误; 加快搅拌速率, 可以使反应物充分接触, 提高吸收 SO_2 效率, B 正确; 降低通入 SO_2 气体的速率, SO_2 可与 MgO 浆料充分接触, 但会降低反应速率, 不一定能提高吸收 SO_2 效率, C 错误; 多孔球泡可以让 SO_2 与 MgO 浆料充分接触, 能提高吸收 SO_2 效率, D 正确。

(2) 答案: $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{SO}_4^{2-}$ pH 增大, $c(\text{SO}_3^{2-})$ 增大, 氧化速率加快

解析: 根据题意, O_2 氧化溶液中的 SO_3^{2-} , SO_3^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-} , 1 mol O_2 氧化 2 mol SO_3^{2-} ,

故 O_2 氧化溶液中 SO_3^{2-} 的离子方程式为 $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{SO}_4^{2-}$; pH 增大, 抑制 SO_3^{2-} 的水解及促进 MgSO_3 转化为 Mg(OH)_2 均导致 SO_3^{2-} 的浓度增大, 故可加快氧化速率。

(3) 答案: 用滴液漏斗向盛有 MgSO_3 浆料的三颈烧瓶中缓慢滴加硫酸溶液分批加入少量 MgO 粉末, 搅拌, 至用 pH 试纸测得溶液 pH 大于 5, 过滤; 将滤液蒸发浓缩, 降温至室温结晶, 过滤, 所得晶体在 $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 干燥

解析: MgSO_3 浆料易堵塞分液漏斗活塞, 故应盛放在三颈烧瓶中; 通过滴液漏斗滴加硫酸, 应控制滴加速率要慢, 避免反应过快;

根据题意, 首先需要调节 $\text{pH} \geq 5$ 以除去 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 杂质, 需要用到的试剂为 MgO 粉末,

操作细节为分批加入少量 MgO 粉末，以免 pH 过高，不断搅拌进行反应直至检测到 $\text{pH} \geq 5$ ，然后过滤除去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀；根据题目信息，室温下结晶只能得到 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，因此需要在 $150 \sim 170\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥得到 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，操作细节为将滤液蒸发浓缩、降温至室温结晶，过滤，所得晶体在 $150 \sim 170\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥。

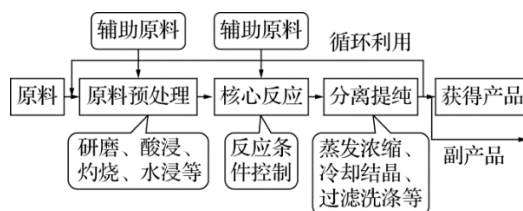
【高考纵览】

(一)2021~2023 年高考及两次适应性考试对应试题的考查基本思路

年份	试题情境	任务类型
2021A	制备 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体	陌生情境下化学方程式的书写 沉淀洗涤完全的实验操作描述 实验装置作用分析 物质制备类实验方案设计 化学计算(碘量法纯度计算)
2021B	制备 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 晶体	陌生情境下化学方程式的书写 提高固体中金属元素浸出率的措施 试剂作用分析 离子检验的实验操作描述 物质制备类实验方案设计
2021 高考	制备电池级 MnO_2	试剂滴加顺序判断 陌生情境下离子方程式的书写 化学计算(根据方程式计算、 K_{sp} 简单计算) 物质制备类实验方案设计
2022 高考	制备 Cl^- 含量少的 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$	陌生情境下离子方程式的书写 试剂滴加顺序判断 实验操作目的分析 实验条件与操作的选择 滴定实验操作描述
2023 高考	制备 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	平衡常数表达式推导 提高气体吸收效率的措施 陌生情境下离子方程式的书写 基于速率理论的归因分析 试剂滴加顺序判断 物质制备类实验方案设计

(二)要点归纳

(1)工艺流程分析



①原料预处理

提高浸出率的措施	提高反应液的浓度、提高液/固比、粉碎固体原料、加快搅拌速率、适当提高反应温度、延长反应时间
加酸处理	将氢前金属单质、金属氧化物、难溶碳酸盐溶解，如有硝酸或硝酸根与酸的组合，则还需要氧化还原的过程
加碱处理	将 Al、氧化铝、氢氧化铝等两性物质、二氧化硅溶解，且经常将金属变成高价态物质。
有机物	溶解有机物或者易溶于有机物的无机物质
灼烧/焙烧/煅烧	①除去碳及有机物；②如果有通氧气的情况下可能需要发生氧化还原反应；③热分解。

②除杂

加沉淀剂除杂	Na_2S 、 H_2S 、碳酸盐、碳酸氢盐
调 pH 除杂	模式一：将杂质一一产生沉淀，最终获得所需离子。 模式二：将需要的离子转化为沉淀，然后过滤分离，最终再溶解。 模式三：考查 $\text{M}(\text{OH})_n$ 沉淀 pH 的调控

③反应条件的控制

pH 相关	pH 太小，酸根浓度减小，沉淀不够完全；pH 太大，将杂质离子沉淀下来，造成杂质增多，发生副反应。
温度相关	温度太低，反应速率小；温度太高，物质分解(双氧水、硝酸)、物质挥发(盐酸、硝酸、氨水、溴水)、氧化速率增大、水解加快。
常规条件控制措施	防分解：控温 防水解：控温、加酸碱 防氧化：排空、充入惰性气体、加入还原剂 防挥发：控温

(2)定量计算

①滴定方式

定量实验方法	举例	指示剂的选择	终点现象
酸碱中和滴定	盐酸标准溶液滴定 NaOH 溶液	酚酞试液	溶液由红色变为无色，且半分钟内不恢复红色
		甲基橙作指示剂	溶液由黄色变为橙色，且半分钟内不恢复黄色
氧化还原滴定	KMnO_4 标准溶液滴定草酸溶液	KMnO_4 溶液	溶液由无色变为浅红色，且半分钟不恢复
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定 I_2 溶液	淀粉溶液	溶液蓝色褪去，且半分钟不恢复蓝色
	用标准碘溶液测定水中 SO_2 的含量	淀粉溶液	溶液由无色变为蓝色，且半分钟内不褪色

定量实验方法	举例	指示剂的选择	终点现象
沉淀滴定	AgNO ₃ 标准溶液滴定 NaCl 溶液	根据题目信息判断	根据题目信息判断
配位滴定	EDTA 标准溶液滴定含 Zn ²⁺ 的溶液	根据题目信息判断	根据题目信息判断

②计算方法分类

方法一：热重分析——核心金属元素遵循物料守恒。

一般思路：

①设晶体为 1 mol。

②失重一般是先失水，再失非金属氧化物。

③计算每步的 $m(\text{剩余})$ ， $\frac{m(\text{剩余})}{m(1 \text{ mol 晶体})} \times 100\% = \text{固体残留率}$ 。

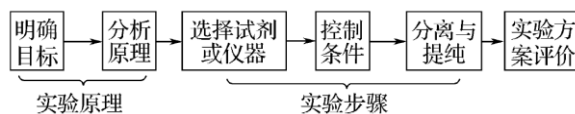
④晶体中金属质量不减少，仍在 $m(\text{剩余})$ 中。

⑤失重最后一般为金属氧化物，由质量守恒得 $m(\text{O})$ ，由 $n(\text{金属}) : n(\text{O})$ ，即可求出失重后物质的化学式。

方法二：关系式法——依据若干化学方程式，找出起始物质与最终物质的量的关系

方法三：守恒法——质量守恒、元素守恒、电荷守恒、电子得失守恒等

(3)物质制备类实验方案设计思维模型



注意点与规范表达

I. 反应物混合、调节溶液 pH:

①液—液混合：边搅拌边向××(溶液)中缓慢滴加××(溶液)，至控制 pH××/不再产生沉淀/不再产生气体/颜色变化/其他明显实验现象后，(下一步操作)。

②固—液混合：在搅拌下向××(酸/溶液)中分批加入××(固体)，至控制 pH××/观察不到气泡后/固体不再溶解/充分反应/其他明显实验现象后，(下一步操作)。

③“沉淀完全”操作：静置，向上清液中滴加××(沉淀剂)，无沉淀生成，过滤。

④反应物的加料顺序：

i. 根据物质状态确定：如用滴液漏斗向盛有 MgSO₃ 浆料的三颈烧瓶中缓慢滴加硫酸。

ii. 根据物质酸碱性确定：如向 FeSO₄ 溶液中缓慢滴加 NaHCO₃ 溶液制备 FeCO₃。

iii. 根据物质氧化性确定：如向尿素溶液中滴加碱性 NaClO 溶液制备水合肼(还原性强)。

iv. 根据实验目的确定：如向 NH₄HCO₃ 溶液中滴加 CeCl₃ 溶液制备 Cl⁻ 含量低的 Ce₂(CO₃)₃。

II. 过滤:

①常压过滤

②减压过滤：过滤速率较快，防止××(物质)被氧化，所得滤饼较干燥(含水量低)。

③趁热过滤：若留取滤渣：防止滤液中××(杂质)结晶析出，造成过滤所得固体不纯；

若留取滤液：防止滤液中××(目标产物)结晶析出造成损失，产率降低。

III. 固体洗涤：

①目的：洗去固体表面杂质，(冰水、热水、饱和溶液、有机溶剂洗涤)防止溶解损失，(有机溶剂洗涤)洗去固体表面水分，便于干燥。

②“洗涤”操作：沿玻璃棒向漏斗(过滤器)中的沉淀物上注入蒸馏水(洗涤剂)至浸没沉淀，静置待水(洗涤剂)自然流下后，再重复 2~3 次。

③“洗涤干净”操作：取少量最后一次洗涤滤液于试管中，滴加××(试剂)，若无××(现象)，则沉淀已洗涤干净。

IV. 结晶方法：

①蒸发结晶：将溶液蒸发至有大量晶体析出，(在××温度下)趁热过滤(防止晶体溶解/结合结晶水/杂质析出)

②冷却结晶：将溶液蒸发浓缩至有晶膜产生，降温(至××温度)结晶，过滤

V. 干燥方法：

①晾干：适用于在空气中稳定、不分解、不吸潮的固体。

②烘干：对热稳定、不易升华、熔点较高的固体可以用恒温烘箱或红外干燥箱烘干。

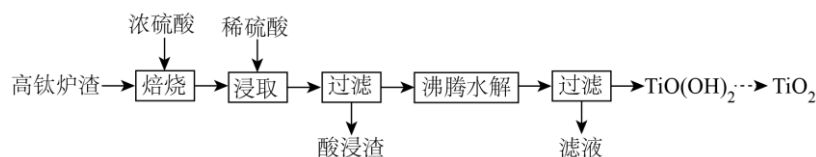
③真空干燥：对于易分解、易升华、易被氧化的固体可在真空干燥器内干燥。

【经典再现】

16-2. 工业上利用高钛炉渣(主要成分为 TiO_2 、 CaTiO_3 及 SiO_2 、 Fe_2O_3 等)制备 TiO_2 。

已知：① TiO_2 、 Fe_2O_3 在高温下与 NaOH 反应生成 Na_2TiO_3 、 NaFeO_2 ，弱碱性条件下 Na_2TiO_3 、 NaFeO_2 水解会生成 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀；② $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 难溶于稀酸或稀碱，可以溶解在浓酸或浓碱中；③ Fe^{3+} 水解能力显著强于 Fe^{2+} ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 容易吸附沉淀。

I. 硫酸法制备 TiO_2



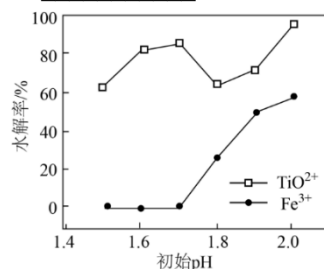
(1) 焙烧、浸取

①“焙烧”时可将 CaTiO_3 转化为 TiOSO_4 ，该反应的化学方程式为_____。

②酸浸渣的主要成分为_____。

(2) 沸腾水解

①水解反应 $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+$ 的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。(已知：该温度下 $K_w = 1 \times 10^{-12}$ ， $K_{sp}[\text{TiO}(\text{OH})_2] = 1 \times 10^{-29}$)



②其他条件不变，初始溶液 pH 对含 Fe^{3+} 的 TiO^{2+} 溶液水解率的影响如图所示，pH 在 1.7~1.8

范围内,随着 pH 增大, TiO^{2+} 水解率下降的原因是_____。

(3)产品中 TiO_2 的纯度测定

准确称取 0.2000 g 样品,加入适量浓硫酸,加热至样品完全溶解,冷却后用水稀释,冷却至室温后再加入铝片将 TiO^{2+} 还原为 Ti^{3+} ,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定至终点,平行滴定 3 次,平均消耗 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 18.00 mL。计算样品中 TiO_2 的纯度为_____ (已知: Ti^{3+} 可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+})。

II. 碱法制备

(4)高钛炉渣与 NaOH 固体混合灼烧,冷却后加水浸出后得到含大量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 固体,请补充完整制取高纯 TiO_2 的实验方案:将浸出后的固体置于容器中,_____,将 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 煅烧得 TiO_2 (实验中须使用的试剂:稀 H_2SO_4 、 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液、KSCN 溶液、 BaCl_2 溶液)。

【参考答案】

(1)① $\text{CaTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaSO}_4 + \text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ② CaSO_4 、 SiO_2

(2)① 1×10^5 ② Fe^{3+} 水解产生的 H^+ 抑制了 TiO^{2+} 的水解

(3)72.00%

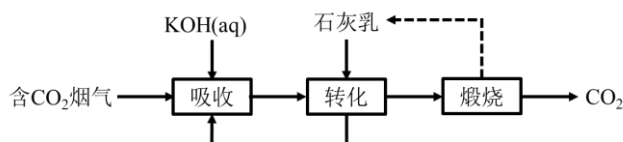
(4)加入稀 H_2SO_4 ,边加边搅拌至不再溶解,反应后,加入 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,至取上层清液滴加 KSCN 溶液不显红色,过滤,洗涤至取最后一次洗涤滤液加入 BaCl_2 溶液无浑浊

十七、化学反应原理综合

【品读高考】

17-1. (2023·江苏) (江苏 2023) 空气中 CO_2 含量的控制和 CO_2 资源利用具有重要意义。

(1) 燃煤烟气中的捕集可通过如下所示的物质转化实现。



“吸收”后所得的 KHCO_3 溶液与石灰乳反应的化学方程式为_____;
载人航天器内,常用 LiOH 固体而很少用 KOH 固体吸收空气中的 CO_2 , 其原因是_____。

(2) 合成尿素[$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]是利用 CO_2 的途径之一。尿素合成主要通过下列反应实现

反应 I: $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{l})$

反应 II: $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

① 密闭体系中反应 I 的平衡常数 (K) 与温度的关系如图-1 所示, 反应 I 的 ΔH _____ (填 “=0” 或 “>0” 或 “<0”)。

② 反应体系中除发生反应 I、反应 II 外, 还发生尿素水解、尿素聚合生成缩二脲 [$(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$] 和尿素转化为氰酸铵 (NH_4OCN) 等副反应。尿素生产中实际投入 NH_3 和 CO_2 的物质的量之比为 $n(\text{NH}_3):n(\text{CO}_2)=4:1$, 其实际投料比值远大于理论值

的原因是_____。

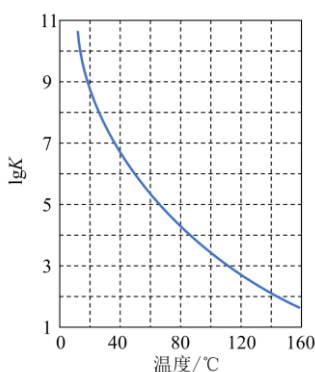


图-1

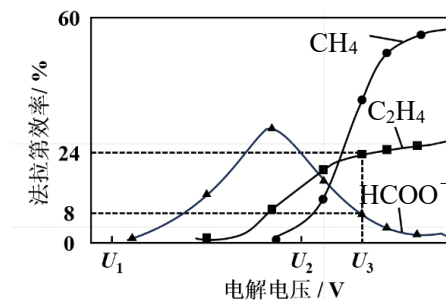


图-2

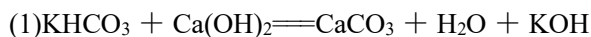
- (3) 催化电解吸收 CO_2 的 KOH 溶液可将 CO_2 转化为有机物。在相同条件下，恒定通过电解池的电量，电解得到的部分还原产物的法拉第效率 ($FE\%$) 随电解电压的变化如图-2 所示。

$$FE\% = \frac{Q_x(\text{生成还原产物X所需要的电量})}{Q_{\text{总}}(\text{电解过程中通过的总电量})} \times 100\%$$

其中， $Q_x = nF$ ， n 表示电解生成还原产物 X 所转移电子的物质的量， F 表示法拉第常数。

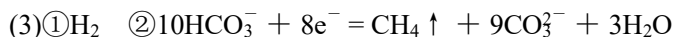
- ① 当电解电压为 U_1 时，电解过程中含碳还原产物的 $FE\%$ 为 0，阴极主要还原产物为 _____ (填化学式)。
- ② 当电解电压为 U_2 时，阴极由 HCO_3^- 生成 CH_4 的电极反应式为 _____。
- ③ 当电解电压为 U_3 时，电解生成 C_2H_4 的和 HCOO^- 的物质的量之比为 _____ (写出计算过程)。

【答案解析】



相同质量的 LiOH 吸收 CO_2 的量比 KOH 的多

- (2) ① < 0 ② 提高 CO_2 的转化率，抑制尿素水解，抑制尿素缩合生成缩二脲



③ 生成 1 mol C_2H_4 转移 12 mol 电子，生成 1 mol HCOO^- 转移 2 mol 电子

$$\frac{FE\%(\text{C}_2\text{H}_4)}{FE\%(\text{HCOO}^-)} = \frac{12 \times n(\text{C}_2\text{H}_4)}{2 \times n(\text{HCOO}^-)}$$

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_4)}{n(\text{HCOO}^-)} = \frac{24 \times 2}{8 \times 12} = \frac{1}{2}$$

- (1) KHCO_3 溶液与石灰乳反应的化学方程式有两种情况：若 KHCO_3 不足 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过量，化学方程式为 $\text{KHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ ；若 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不足 KHCO_3 过量，化学方程式为 $2\text{KHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3$ 。两者区别在于产物为 KOH 还是 K_2CO_3 ，结合流程图可知，产物之一被用于循环吸收，故产物为 KOH 。第二问需要结合情境考虑，载人航天器发射成本与质量相关，在实际使用 OH^- 吸收 CO_2 的情况下，阳离子质量越小越好，答题时结合对比分析，故需要点到相同质量下可吸收更多。
- (2) ① 由图可知，温度升高， $\lg K$ 减小， K 减小，故为放热反应，填 < 0 。② 提高氨碳比可提

高 CO_2 转化率, 结合题干信息写出副反应方程式: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$ 、 $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} + \text{NH}_3$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OCN}$ 。可知, 过量氨气有利于抑制前两个副反应的发生, 故答案需要点到提高 CO_2 的转化率, 抑制尿素水解, 抑制尿素缩合生成缩二脲三点。

- (3) ①结合法拉第效率定义和题目信息可知, 含碳物质并未得电子, 而电解过程却通过了电子, 故存在不含碳物质得电子, 体系内可被还原的离子还有: H^+ 、 K^+ , K^+ 不可能在水体系下生成 K 单质, 故产物为 H_2 。②结合题干信息, 电解池体系为 HCO_3^- 的饱和溶液, 每个 HCO_3^- 得到 8 个电子生成 CH_4 , 写出 $\text{HCO}_3^- + 8\text{e}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 \uparrow + 9\text{OH}^-$; 考虑到生成 OH^- 被 HCO_3^- 结合, 最佳答案为 $10\text{HCO}_3^- + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_4 \uparrow + 9\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。③由图可知, 电解电压为 U_3 时, $FE\%(\text{C}_2\text{H}_4)=24\%$, $FE\%(\text{HCOO}^-)=8\%$ 。生成 1 mol C_2H_4 转移 12 mol 电子, 生成 1 mol HCOO^- 转移 2 mol 电子, 电解过程中总电量相等, 故两者物质的量之比为 $\frac{24\%}{12} : \frac{8\%}{2} = 1:2$ 。

【高考纵览】

纵观 2021—2023 年高考及两次适应性考试, 化学反应原理综合题主要涉及的考查内容有: 反应热与盖斯定律, 陌生情境下反应方程式的书写, 电化学原理(电极反应式的书写、计算), 归因分析, 反应机理分析、描述等。

一、反应热与盖斯定律

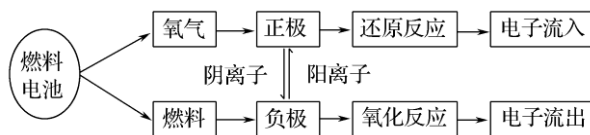
计算 ΔH 思维模型: 找目标 \rightarrow 看来源 \rightarrow 变方向 \rightarrow 调系数 \rightarrow 相叠加 \rightarrow 得答案。

二、电化学原理及应用

电化学内容是氧化还原反应的应用之一, 在主观题中结合新能源电池、海水综合利用、碳中和、废水废气处理等工业真实情境进行应用性和综合性考察。

电极反应式书写是分析电化学问题的基础, 其本质上是氧化还原反应离子方程式的一种, 按照氧化还原反应方程式和离子方程式书写的原则、方法完成即可。近年此问题考查的难点在于关注溶液环境对电极反应式影响, 如 KHCO_3 溶液做电解液时, 因 $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 或 $\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$, 则不会有大量 H^+ 或 OH^- 生成。

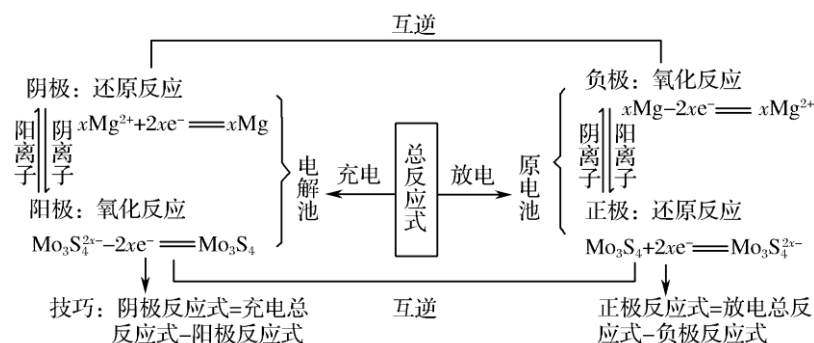
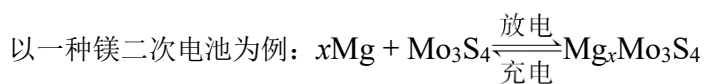
(1) 燃料电池分析思路



以甲烷燃料电池为例

电解液	负极电极式	正极电极式
稀硫酸	$\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 8\text{H}^+$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
KOH 溶液	$\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 10\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$
熔融氧化物	$\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$
熔融碳酸盐	$\text{CH}_4 + 4\text{CO}_3^{2-} - 8\text{e}^- \rightleftharpoons 5\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_3^{2-}$

(2) 二次电池分析思路



三、图表探究形式的归因分析

I、读图注意事项

用图表表述化学反应过程或呈现信息情境是近几年高考化学综合试题常见的表达方式。如何读出图表中有效有用信息成为解题关键。一般读图要注意:

①认清坐标系, 弄清纵坐标、横坐标所代表的意义, 并与有关原理相结合。此步特别要注意不要被习惯思维控制, 想当然认为横坐标就是时间或温度等等。有时还要注意双坐标系问题。

②看清起点, 分清反应物、生成物。起点不一定是原点, 也不一定在纵坐标上, 判断关键还是纵坐标、横坐标所代表的量之间的关系; 反应物一般是浓度或物质的量减少的物质, 生成物一般是浓度或物质的量增大的物质, 如要确定方程式计量数之比, 则要观察图表中一定时间内各物质的物质的量变化情况。

③看清曲线的交点。此点往往是几种情况的临界点, 看清理解此点所代表的意义往往就能明白曲线变化的关系。

II、常见图像分段解读

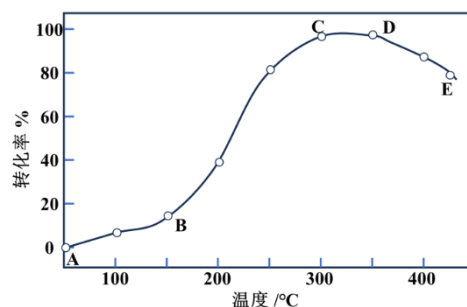
1、速率变化常见图像

①缓慢上升阶段(A—B 段): 温度升高, 反应速率加快。由于温度较低, 催化剂活性低, 基本未生效。

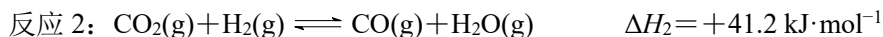
②迅速上升阶段(B—C 段): 温度升高, 反应速率加快; 温度升高, 催化剂活性增大。两者共同导致速率加快。

③上升平缓或平台阶段(C—D 段): 温度升高, 反应速率加快; 由于催化剂基本已达到最大活性, 对速率影响较小。可能由于温度较高发生副反应, 与速率加快导致的转化率升高抵消。

④下降阶段(D—E 段): 温度升高, 反应速率加快, 但温度过高, 以副反应导致的转化率下降为主; 催化剂失活(气体难以吸附、催化剂受热分解), 共同导致转化率降低。



2、平衡变化常见图像



分别在 3 MPa、5 MPa 下，将 $n_{\text{起始}}(\text{CO}_2) : n_{\text{起始}}(\text{H}_2) = 1 : 3$ 的混合气体置于密闭容器中，若仅考虑上述反应，不同温度下反应体系达到平衡时， CO_2 转化率(α)、产物选择性(S)的变化如图

图所示。已知: $S(\text{CH}_3\text{OH} \text{ 或 } \text{CO}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH} \text{ 或 } \text{CO})}{n_{\text{转化}}(\text{CO}_2)} \times 100\%$ 。

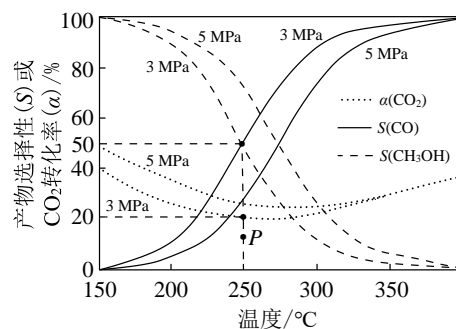
① CO_2 转化率下降阶段: 温度升高，反应 2 为吸热反应正向进行程度增大，二氧化碳平衡转化率升高；反应 1 放热反应正向进行程度减小，二氧化碳平衡转化率降低，其中后者占主导因素。

② CO_2 转化率上升阶段: 温度升高，反应 2 为吸热反应正向进行程度增大，二氧化碳平衡转化率升高；反应 1 放热反应正向进行程度减小，二氧化碳平衡转化率降低，其中前者占主导因素。

③不同压强下 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}$ 选择性曲线判断: 一定温度下，在投料比相同时，高压有利于反应 1 正向进行程度，所以 5 MPa 下的 CH_3OH 选择性始终高于 3 MPa 下的；CO 则相反。

④不同压强下 CO_2 转化率曲线判断: 在投料比、温度相同情况下，高压有利于反应 1 正向进行程度，所以 5 MPa 下的 CO_2 转化率更高。

⑤高温下 CO_2 转化率重合解释: 高温下，反应 1 几乎未进行， CO_2 转化率完全由反应 2 提供，反应 2 受压强影响较小，故同温、同投料比下， CO_2 转化率相同。



III、归因分析答题思路

1. 分析该问题属于“速率问题”还是“平衡问题”；一般来说，实测数据属于速率问题，热力学计算属于平衡问题；
2. “速率问题”从温度、浓度、压强、催化剂、接触面积等角度综合分析；兼顾温度、浓度、压强、反应机理对催化剂活性、选择性是否有影响；
3. “平衡问题”从温度、浓度、压强角度综合分析，催化剂不影响平衡时反应物的转化率、生成物的产率和选择性、焓变等；
4. 不管是“速率问题”还是“平衡问题”，均须罗列条件改变产生的各种主要影响，若影响相同，则为双因协同类型，回答为“A……，B……，两者共同使……”；若影响相反，则为双因对立类型，需要视题目信息而定，可能某种因素占主导或者势均力敌出现变化不明显，回答为“A……使……，B……使……，其中 A/B 为主要因素或相互抵消”。

四、催化剂与反应原理

1. 催化剂与中间产物

催化剂：在连续反应中从一开始就参与了反应，在最后又再次生成，所以仅从结果上

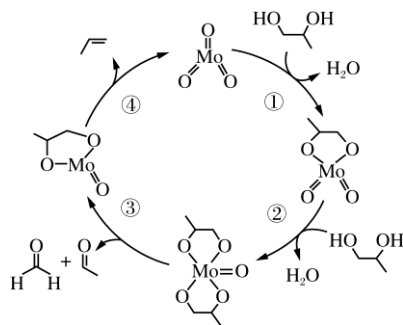
来看似乎并没有发生变化，实则是消耗多少后续又生成了多少。

中间产物：在连续反应中为第一步的产物，在后续反应中又作为反应物被消耗，所以仅从结果上来看似乎并没有生成，实则是生成多少后续又消耗了多少。

如在含少量 I^- 的溶液中， H_2O_2 分解的机理： $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ (慢)

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{IO}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ (快)，在该反应中 I^- 为催化剂， IO^- 为中间产物。

在机理图中，先找到确定的反应物，反应物一般是通过一个箭头进入整个历程的物质，(产物一般多是通过一个箭头最终脱离这个历程的物质)与之同时反应的就是催化剂，并且经过一个完整循环之后又会生成；中间产物则是这个循环中的任何一个环节。如右图中， MoO_3 是该反应的催化剂，图中剩余的三种物质均为中间产物。



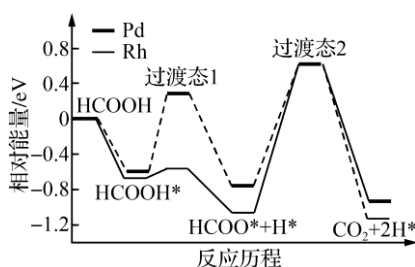
1,2-丙二醇脱氧脱水反应的催化循环机理

2. 有、无催化剂的反应历程能量对照图

图像	解读
	<p>(1) 在无催化剂的情况下：E_1 为正反应的活化能；E_2 为逆反应的活化能；$E_1 - E_2$ 为此反应的焓变(ΔH)</p> <p>(2) 有催化剂时，总反应分成了两个反应步骤(也可能为多个)，反应①为吸热反应，产物为总反应的中间产物，反应②为放热反应，总反应为放热反应</p> <p>(3) 催化剂的作用：降低 E_1、E_2，但不影响 ΔH，反应是放热反应还是吸热反应取决于起点(反应物)能量和终点(生成物)能量的相对大小</p>

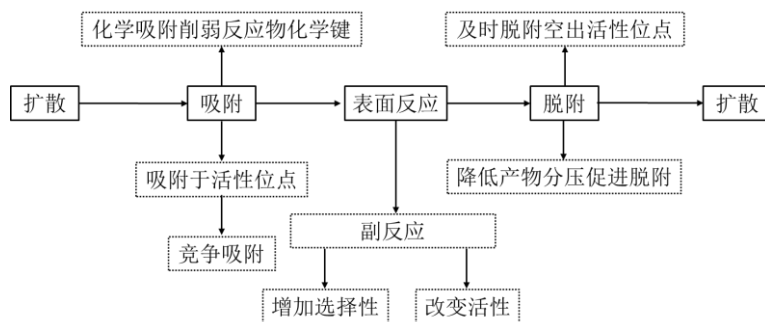
3. 反应历程中的能垒图

反应历程中的能量变化图中，从左往右进行时，向上爬坡最高的为能垒，而包含此能垒的反应我们称之为决速步骤，也称为慢反应。下图中，从第一个中间态到过渡态 2 的能量就是能垒，而 $\text{HCOO}^* + \text{H}^* = \text{CO}_2 + 2\text{H}^*$ 是在 Rh 作催化剂时该历程的决速步骤(图中的“*”表示物质吸附在催化剂表面)。



4. 非均相催化

非均相催化反应中催化剂经常是固体，非均相催化是在催化剂表面进行的。反应的主要步骤：反应物分子扩散到固体催化剂表面并被吸附；被吸附在催化剂表面的反应物分子发生反应，生成产物；产物分子从固体催化剂表面脱附并扩散离开催化剂。思维模型如下：



例. 合成氨有着重要的实际价值, 一直是科学家们研究的课题。工业合成氨常用工艺条件: Fe 作催化剂, 控制温度 773K, 压强 $3.0 \times 10^7 \text{ Pa}$, 原料中 N_2 和 H_2 物质的量之比为 1: 2.8。

①调控反应。从动力学角度和热力学角度选择反应条件, 其中选择“两难”(两个分析角度影响不一致)的反应条件是_____。该反应条件最终选择上述给出工艺条件的主要原因是_____。

②催化机理。Fe 作催化剂, 反应是在 Fe 表面活性位点进行的, 历程经历了吸附 N_2 和 H_2 、发生反应、 NH_3 脱附三个阶段。其中, N_2 的吸附分解反应活化能高, 是决速步骤。研究发现, NH_3 浓度越大, 反应速率越小, 原因是_____。写出一种降低氨浓度的最实用可行方法: _____。

【参考答案】

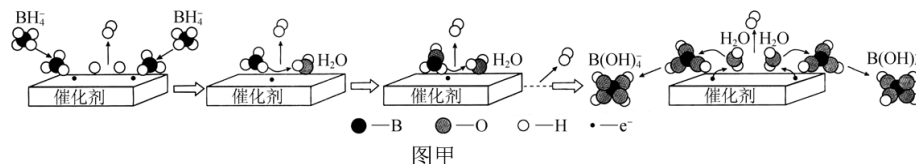
①温度: 在该温度条件下催化剂的活性高; ② 浓度较大时, NH_3 占据催化剂表面更多活性位点, 阻碍 N_2 的吸附; 将氨液化分离

五、化学反应原理科学解释(包含化学反应机理的表达)的思维模型

依据物质性质、物质转化、键的断裂和生成、化学反应速率、化学平衡等角度进行分析和解释, 表达要准确、具体。答题要点:

1. 微粒的准确表达: 活性**、分子、原子
2. 微粒的变化: 吸附、脱附、分解、化合、与**反应
3. 反应的位置: 在**表面等
4. 电子得失的描述

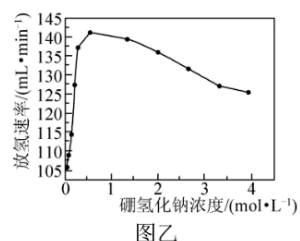
例. 硼氢化钠(NaBH_4)的强碱溶液在催化剂作用下与水反应可获取氢气, 其可能反应机理如图甲所示。已知: 常温下, NaB(OH)_4 在水中的溶解度不大, 易以 NaBO_2 形式结晶析出。



①图甲所示的最后一个步骤反应机理可描述为_____。

②若用 D_2O 代替 H_2O , 依据反应机理, 则反应后生成的气体中含有_____。

③其他条件相同时, 测得平均每克催化剂使用量下, NaBH_4 的浓度和放氢速率的变化关系如图乙所示。随着 NaBH_4 浓度的增大, 放氢速率先增大后减小, 其原因可能是_____。



图乙

【参考答案】

① H_2O 分子在催化剂表面获得电子解离成 OH^- 和 H 原子, OH^- 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 在催化剂表面形成 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 后脱附进入溶液中, H 原子结合形成 H_2 分子并从催化剂表面脱附形成气体

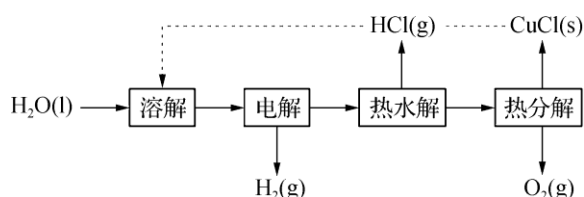
② H_2 、 HD 、 D_2

③ 随着 NaBH_4 浓度的增大, 化学反应速率加快, 放氢速率加快; 但 NaBH_4 浓度过大, 反应产生较多的 NaBO_2 因为溶解度较小而析出结晶在催化剂表面, 覆盖了活性位点, 阻碍了反应物和催化剂的接触, 导致放氢速率减慢

【经典再现】

17-2. 氢气是一种清洁能源, 绿色环保制氢技术研究具有重要意义。

(1) “ $\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$ 热电循环制氢” 经过溶解、电解、热水解和热分解 4 个步骤, 其过程如图。



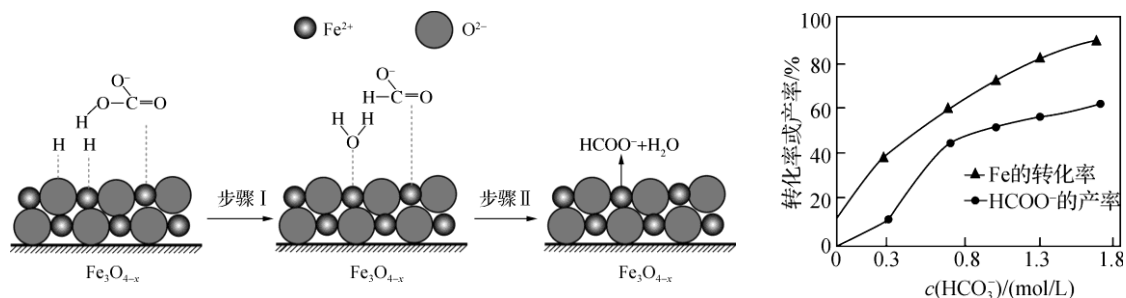
① 电解在质子交换膜电解池中进行。阳极区为酸性 CuCl_2 溶液, 阴极区为盐酸, 电解过程中 CuCl_2 转化为 CuCl_4^{2-} 。电解时阳极发生的主要电极反应为 _____ (用电极反应式表示)。

② 电解后, 经热水解和热分解的物质可循环使用。在热水解和热分解过程中, 发生化合价变化的元素有 _____ (填元素符号)。

(2) “ $\text{Fe}-c(\text{HCO}_3^-)-\text{H}_2\text{O}$ 热循环制氢和甲酸” 的原理: 密闭容器中, 铁粉与吸收 CO_2 制得的 NaHCO_3 溶液反应, 生成 H_2 、 HCOONa 和 Fe_3O_4 ; Fe_3O_4 再经生物柴油副产品转化为 Fe 。

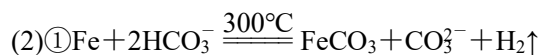
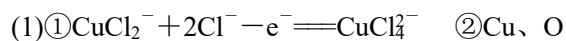
① 实验中发现, 在 300°C 时, 密闭容器中 NaHCO_3 溶液与铁粉反应, 反应初期有 FeCO_3 生成并放出 H_2 , 该反应的离子方程式为 _____。

② 随着反应进行, FeCO_3 迅速转化为活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$, 活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ 是 HCO_3^- 转化为 HCOO^- 的催化剂, 其可能反应机理如下图所示。根据元素电负性的变化规律, 该图所示的反应步骤 I 可描述为 _____。



③ 在其他条件相同时, 测得 Fe 转化率、 HCOO^- 产率随 $c(\text{HCO}_3^-)$ 变化如上图所示。 HCOO^- 的产率随 $c(\text{HCO}_3^-)$ 增加而增大的可能原因是 _____。

(3) 从物质转化与资源综合利用角度分析, “ $\text{Fe}-c(\text{HCO}_3^-)-\text{H}_2\text{O}$ 热循环制氢和甲酸” 的优点是 _____。

【参考答案】

②吸附在 Fe^{2+} 上的 H 与 HCO_3^- 中的 C 原子作用，吸附在 O^{2-} 的 H 与 HCO_3^- 中羟基 O 作用，生成的 H_2O 和 HCOO^- 均吸附在 Fe^{2+} 上

③ $c(\text{HCO}_3^-)$ 增大，催化剂(活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$)的量增多， H_2 的量增大，均导致 HCOO^- 产率增大。

(3)制得 H_2 ， CO_2 转化为甲酸；生物柴油副产品的利用