重难专练 · 突破

核心突破

突破点1 分子性质与结构关系（因果关联法）

1. **B** 【解析】用Na还原熔融KCl制取K时发生反应：$Na(l)+KCl(l)\rightleftharpoons NaCl(l)+K(g)$，由于沸点：Na>K，反应生成的K蒸气逸出，促使反应正向进行，A正确；气态氢化物的热稳定性由分子内共价键的键能决定，NH_3稳定性强于CH_4，是因为N—H键能大于C—H，分子间氢键一般只影响物质熔、沸点等物理性质，与分子的化学稳定性无关，B错误；石墨层内碳原子采取sp^2杂化，每个碳原子有1个未参与杂化的2p电子，它的原子轨道垂直于碳原子平面形成离域大π键，存在可自由移动的电子，因此石墨能导电，C正确；某冠醚与Li^+能形成超分子，是因为Li^+直径与该冠醚空腔直径适配，冠醚可以通过弱配位作用将Li^+包裹在空腔内形成稳定超分子，D正确。

2. **C** 【解析】CO_2分子中的碳氧键是极性键，但分子呈直线形且结构对称，两个键的极性相互抵消，因此CO_2分子是非极性分子，A错误；同一周期元素的非金属性越强，其最高价含氧酸的酸性通常越强，题中H_2SO_3和H_3PO_3都不是对应元素的最高价含氧酸，不能由硫、磷的非金属性强弱推出二者酸性强弱，B错误；磷位于第三周期，价层电子轨道数目更多且原子半径较大，能够形成五个共价键，形成PF_5，氮位于第二周期，形成NF_3，C正确；HF的沸点高于HCl，主要是因为HF分子间存在氢键，物质的沸点主要反映物质分子间作用力的强弱，不能据此比较分子内化学键的键能，D错误。

3. **D** 【解析】壳聚糖属于天然高分子，具有良好的生物相容性和一定的抑菌作用，可用于医用手术缝合线，同时可生物降解，适合制作环保包装袋，A正确；R_4N^+和PF_6^-的离子体积大，离子间作用力弱，熔点低，因此常温下呈液态，B正确；冰晶体中水分子靠氢键形成疏松的网状结构，空间利用率低、分子间隙大，因此密度小于分子堆积更紧密的干冰，C正确；BF_3中B为sp^2杂化，无孤电子对，空间结构为平面三角形，键角为120°，NF_3中N为sp^3杂化，含1个孤电子对，孤电子对对成键电子对的斥力大于成键电子对间的斥力，使键角小于109°28′，二者键角差异主要和N、B的杂化方式有关，D错误。

4. **B** 【解析】甲烷分子中碳原子的价层电子对数为4，进行sp^3杂化，形成4个能量相等的杂化轨道，与4个氢原子形成C—H键，所以甲烷分子式为CH_4，为正四面体结构，A正确；1-戊醇溶解度小于乙醇，原因是其烃基更长，疏水性更强，B错误；醛基碳氧双键中的电子对偏向氧原子，使氧原子带部分负电荷，乙醛与极性分子HCN发生加成反应时，由于H

带部分正电荷，则连接在氧原子上，生成 ，C 正确；同一主族从上到下，碱金属元素原子的半径逐渐增大，金属键逐渐减弱，金属键越弱，熔、沸点越低，D 正确。

识记

5. **B** 【解析】表面活性剂中含有亲水基和疏水基，在水中会自发形成亲水基向外，疏水基向内的胶束，A 正确；聚丙烯酸钠是一种可溶于水的盐，其水溶性与氢键无关，B 错误；维生素 C 具有碳碳双键、羟基且二者直接相连，能与氧化性物质反应，所以具有还原性，可用作抗氧化剂，C 正确；聚乙炔中碳原子为 sp^2 杂化，存在共轭大 π 键，掺杂后可发生电子转移使其具有优异的导电性，可用于制备发光二极管或者锂离子电池等电子器件，D 正确。

6. **A** 【解析】$C_2H_5NH_3NO_3$ 是由 $C_2H_5NH_3^+$ 和 NO_3^- 构成的离子晶体，并非分子晶体，其熔点低于 NH_4NO_3 是因为 $C_2H_5NH_3^+$ 体积更大、晶格能更小、离子间作用力更弱，A 错误；溴苯中溴原子的 4p 轨道与苯环的大 π 键形成 p−π 共轭体系，增大了碳溴键的键能，因此比溴乙烷更难发生取代反应，B 正确；苯酚的羟基可与水分子形成氢键，水分子进入苯酚后会降低其熔点，形成密度大于水的油状含水苯酚相，静置后位于下层，C 正确；王水中的 Cl^- 可与 Au^{3+} 形成稳定的配离子 $[AuCl_4]^-$，有利于 Au 被浓硝酸氧化溶解，D 正确。

突破点 2　陌生分子性质（抓特征信息）

1. **D** 【解析】SO_2 中心硫原子价层电子对数为 $2+\frac{6-2\times2}{2}=3$，为 sp^2 杂化，SO_3 中心硫原子价层电子对数为 $3+\frac{6-3\times2}{2}=3$，也为 sp^2 杂化，二者的 S 原子杂化方式相同，A 正确；SO_3 结构为 ，形成三聚体时部分 S═O 中 π 键断裂，①是端基 S═O，②是 S—O，双键键长更短，故键长：①<②，B 正确；SF_6 中心硫原子价层电子对数为 $6+\frac{6-6\times1}{2}=6$，无孤电子对，VSEPR 模型为正八面体，C 正确；SO_4^{2-} 为正四面体形结构，∠OSO 为 109°28′，SO_3 为平面三角形，∠OSO 为 120°，故 ∠OSO：SO_3>SO_4^{2-}，D 错误。



30 s 速解　西安交通大学——王紫蓬

键角比较一看中心原子杂化方式，二看孤电子对数，中心原子的杂化方式相同时，孤电子对数越多键角越小；三看电负性，中心原子杂化方式与孤电子对数均相同时，中心原子电负性越大键角越大，配位原子反之；四看多重键斥力。如 SO_3 中 S 为 sp^2 杂化，SO_4^{2-} 中 S 为 sp^3 杂化，故 SO_4^{2-} 键角小，D 错误。

2. **C** 【解析】阳离子 H_3O^+ 中 H^+ 提供空轨道，O 原子提供孤电子对形成配位键，阴离子中是 B 原子提供空轨道，O 原子提供孤电子对形成配位键，A 正确；H_3O^+ 的中心原子 O 的价层电子对数为 $3+\frac{6-3-1}{2}=4$，为 sp^3 杂化，孤电子对数为 1，故

空间结构为三角锥形，B 正确；BF_3 中 B 的价层电子对数为 $3+\frac{3-3}{2}=3$，B 是 sp^2 杂化，R 中 B 形成了 4 个 σ 键，无孤电子对，杂化方式为 sp^3，C 错误；H_3O^+ 可以与 H_2O 之间形成氢键，阴离子中的 F、羟基与 H_2O 之间也可以形成氢键，D 正确。

3. **B** 【解析】根据洪特规则的特例可知，基态 Cu 原子的价层电子排布式为 $3d^{10}4s^1$，A 错误；12.4 g 的 X 的物质的量为 0.05 mol，由 X 的结构图可知，一个 X 中含有 4 个配位键，故 12.4 g 的 X 中含配位键的数目为 $0.05\times4N_A=0.2N_A$，B 正确；由 Y 的结构图可知，形成配位键的 N 原子的价层电子对数为 4，采取 sp^3 杂化，硝酸根离子中 N 原子采取 sp^2 杂化，故 Y 中氮原子有 2 种杂化方式，C 错误；由结构图可知，X 的配位构型为平面四边形，Y 的配位构型为八面体形，已知当配位构型由八面体形转变为平面四边形时，颜色由紫色变为橙色，故降温可使配合物的颜色由紫色转变为橙色，D 错误。

4. **C** 【解析】N 与冠醚通过分子间作用力形成 M，N 不能不受限制地不断转动，A、B 错误；P 可以特异性结合 Q 从而将 Q 从溶液中分离，是超分子分子识别特征的体现，C 正确；P 和 Q 能通过氢键形成稳定超分子，氢键具有方向性，形成超分子后二者的位置关系是固定的，D 错误。

5. **C** 【解析】环六糊精是 D-吡喃葡萄糖的缩合产物，D-吡喃葡萄糖环上的多个饱和碳原子均连接 4 种不同的原子或基团，属于手性碳原子，因此环六糊精中含有手性碳原子，A 正确；根据超分子聚合物的结构，每个重复单元含 2 个 Ni^{2+}，聚合物两端只有 1 个 Ni^{2+}，因此形成 1 mol 超分子聚合物需要 $(2n+1)$ mol Ni^{2+}，B 正确；要和环六糊精形成超分子，该分子的直径必须要匹配环六糊精的空腔尺寸，故不是所有的非极性分子都可以被环六糊精包合形成超分子，C 错误；4,4-联吡啶中的 N 原子含有孤电子对，Ni^{2+} 有空轨道，二者可通过配位键结合，因此超分子聚合物中 N 原子与 Ni^{2+} 形成了配位键，D 正确。

关键点

30 s 速解 西安交通大学——王紫蓬

有关聚合度 n 的题，不妨赋特殊值，$n=0$、1 和 2 等时，B 均成立，则可判断正确。

突破点 3 陌生晶胞分析模型

1. **D** 【解析】由晶胞结构可知，晶体中与 O^{2-} 最近且等距的 Mg^{2+} 位于其上、下、左、右、前、后，共 6 个，A 正确；设晶胞的边长为 a pm，根据均摊法，晶胞中 O^{2-} 的数目为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$，$Mg^{2+}$ 的数目为 $12\times\frac{1}{4}+1=4$，则晶胞的质量为 $\frac{160}{N_A}$ g，晶胞的体积为 $a^3\times10^{-30}$ cm^3，则 ρ g·$cm^{-3}=\frac{160}{a^3\times10^{-30}N_A}$ g·cm^{-3}，$a=\sqrt[3]{\frac{160}{\rho N_A}}\times10^{10}$ pm，B 正确；由晶胞结构可知，若 a 为晶胞顶点，则 c 位于棱心，C 正确；若 b 处 Mg^{2+} 被 Li^+ 替代，部分 O^{2-} 脱离形成“氧空位”，根据电荷守恒可知，应有 0.5 个 O^{2-} 脱离，则该物质的化学式为 $Li_2Mg_6O_7$，D 错误。

2. **B** 【解析】由均摊法及晶胞结构可知，晶胞中位于面上和

体内的铑原子个数为 $4\times\frac{1}{2}+2=4$，位于顶点和体心的碳原子个数为 $4\times\frac{1}{6}+4\times\frac{1}{12}+1=2$，则碳化物的化学式为 Rh_2C，A 正确；碳化物中化学键呈共价-离子-金属的混合键合模式，说明化合物能表现金属晶体的性质，具有导电性，B 错误；晶胞的底面边长为 300 pm、高为 480 pm，由晶胞结构可知，与位于底面顶点 M 位碳原子核间距为 300 pm 的碳原子位于晶胞底面顶点，共有 6 个，C 正确；该晶胞底面是内角分别为 120°和 60°的菱形，底面积 $S=a^2\sin 60°\ pm^2=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2\ pm^2$，晶胞体积 $V=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2b\times10^{-30}\ cm^3$，晶胞质量 $m=\frac{4\times103+2\times12}{N_A}\ g=\frac{436}{N_A}\ g$，晶体密度 $\rho=\frac{m}{V}=\frac{\frac{436}{N_A}\ g}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2b\times10^{-30}\ cm^3}=\frac{872\sqrt{3}}{3N_Aa^2b\times10^{-30}}\ g\cdot cm^{-3}$，D 正确。

3. **D** 【解析】用均摊法计算图甲晶胞中各离子数目：Mg^{2+} 位于顶点，数目 $=8\times\frac{1}{8}=1$，K^+ 位于体心，数目 $=1$，F^- 位于棱心，数目 $=12\times\frac{1}{4}=3$，因此 $x:y:z=1:1:3$，A 正确；KHF_2 由 K^+ 和 HF_2^- 构成，热解反应为 $KHF_2\xlongequal{\triangle}KF+HF\uparrow$，可以产生 HF，B 正确；$Mg^{2+}$ 位于顶点，最近的 F^- 位于棱心，共 6 个，分别位于上下、前后、左右，C 正确；图乙晶胞中，1 个顶点的 Mg^{2+} 被 La^{3+} 替换：La^{3+} 数目 $=1\times\frac{1}{8}=\frac{1}{8}$，$Mg^{2+}$ 数目 $=7\times\frac{1}{8}=\frac{7}{8}$，$F^-$ 数目仍为 3，结合 $K_xMg_{\frac{7}{8}}La_{\frac{1}{8}}F_3$ 中各元素正、负化合价代数和为 0，可知 $x=\frac{7}{8}$，空位数 $=1-\frac{7}{8}=\frac{1}{8}$，$K^+$ 空缺率 $=\frac{\frac{1}{8}}{\frac{1}{8}+\frac{7}{8}}\times100\%=12.5\%$，D 错误。

4. **C** 【解析】该晶胞中含 N 数为 $4\times\frac{1}{6}+4\times\frac{1}{12}=1$，含 Li 数为 $4\times\frac{1}{2}+2\times\frac{1}{3}+2\times\frac{1}{6}=3$，则该晶体的化学式为 Li_3N，A 正确；以晶胞底面 120°角处的 N 为研究对象，N 的上、下各有 1 个 Li，同一水平面上有 6 个 Li，所以 N 的配位数为 8，B 正确；1 个 Li_3N 晶胞的质量为 $\frac{14+3\times7}{N_A}\ g=\frac{35}{N_A}\ g$，1 个晶胞的体积为 $a\times\frac{\sqrt{3}}{2}a\times b\times10^{-21}\ cm^3$，所以该晶体的密度 $\rho=\frac{70\sqrt{3}\times10^{21}}{3a^2bN_A}\ g\cdot cm^{-3}$，C 错误；$Li_3N$ 遇水发生水解反应：$Li_3N+3H_2O=3LiOH+NH_3\uparrow$，$NH_3$ 有刺激性气味，D 正确。

5. **B** 【解析】根据均摊法可知，晶胞中位于顶点的 La 个数为 $4\times\frac{1}{6}+4\times\frac{1}{12}=1$，位于面上、面心和体心的 Ni 个数为 $8\times\frac{1}{2}+1=5$，则合金的化学式为 $LaNi_5$，A 正确；La 与 H_2 共平面，不构成多面体空隙，B 错误；位于棱上和面心的氢气分子的个数为 $8\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}=3$，设 $LaNi_5$ 晶胞的体积为 $V\ cm^3$，由晶胞的质量公式可得：$\frac{434}{N_A}=V\rho$，解得：$V=\frac{434}{N_A\rho}$，由题意可知，吸氢后

晶胞的体积不变，则合金中氢分子的密度为$\frac{3\times2}{\frac{434}{N_A\rho}}$ g·cm^{-3}=$\frac{3N_A\rho}{217}$ g·cm^{-3}，C正确；位于顶点的A原子的分数坐标为(0，0，0)，则位于面对角线$\frac{1}{3}$处的B原子的分数坐标为$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},0\right)$，D正确。

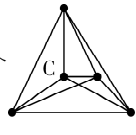
6. **D** 【解析】该化合物是由NO_2^+和NO_3^-构成，为离子晶体，NO_3^-位于晶胞棱上，数目为$8\times\frac{1}{4}=2$，NO_2^+位于晶胞内部，数目为2，故NO_2^+和NO_3^-的数目之比为1∶1，则晶胞中N与O的原子个数比为2∶5，A、B正确；晶胞的体积$V=a^2b$ pm^3=$a^2b\times10^{-30}$ cm^3，晶胞的质量$m=\frac{4\times14+10\times16}{N_A}$ g=$\frac{216}{N_A}$ g，故晶体密度$\rho=\frac{m}{V}=\frac{216}{a^2bN_A\times10^{-30}}$ g·cm^{-3}，C正确；键能强弱和键长成反比，已知氮氧键键长：①<②，由此可推测氮氧键键能：①>②，D错误。

识记

7. **C**

思路导引 先对晶胞进行均摊分析：普鲁士蓝化学式为$KFe[Fe(CN)_6]$，该晶胞中，Fe^{3+}位于顶点和面心，数目为$8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$；$Fe^{2+}$位于棱心和体心，数目为$12\times\frac{1}{4}+1=4$；结合化学式可得晶胞中$K^+$数目为4，$CN^-$数目为24，晶胞共含4个$KFe[Fe(CN)_6]$单元。

【解析】Fe^{2+}在晶胞中构成面心立方结构，面心立方晶胞的四面体空隙总数为8个，结合图乙可知8个四面体空隙中有4个填充了K^+，填充率为$\frac{4}{8}\times100\%=50\%$，A正确；$CN^-$的结构为$[:C\equiv N:]^-$，C和N均为sp杂化，杂化方式相同，B正确；结合分析和图甲、乙可知K^+位于4个小正方体的中心，Fe^{2+}与K^+的最短距离为体对角线长的$\frac{1}{4}$，距离是$\frac{\sqrt{3}}{4}a$ pm，C错误；晶胞质量为$\frac{4M}{N_A}$ g，晶胞体积为$(a\times10^{-10}\ \text{cm})^3=a^3\times10^{-30}$ cm^3，晶体密度$\rho=\frac{m}{V}=\frac{4M}{N_A\cdot a^3\times10^{-30}}$ g·cm^{-3}=$\frac{4M\times10^{30}}{a^3N_A}$ g·cm^{-3}，D正确。

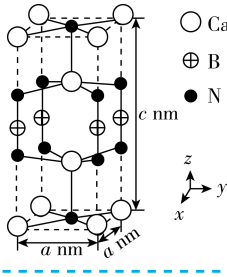
8. **A** 【解析】晶体具有各向异性，故各个方向强度可能不同，再结合六方金刚石的键长并不完全相等这一事实，可以进一步确认，A正确；六方金刚石的键长并不完全相等，故每个碳周围的四个碳原子形成的并不是正四面体，故键角不为109°28′，B错误；原子坐标并不完全等同于数学意义上的坐标系，六方晶胞的x、y轴方向并不是相互垂直，故不能直接套用数学中的坐标计算方法，需要带上相应的夹角计算，C错误；每个晶胞中有$4\times\frac{1}{12}+4\times\frac{1}{6}+2\times\frac{1}{6}+2\times\frac{1}{3}+2=4$个碳原子，而每个碳原子对应一个

结构，故共可以切出4个，D错误。

关键点

9. C

题图解读 某三元化合物的晶胞沿 x 或 y 轴方向的投影为题图甲，沿 z 轴方向的投影为题图乙，可知该三元化合物的晶胞可以表示为



【解析】由分析可知，该晶胞中含有 $4\times\frac{1}{4}=1$ 个 B 原子，A 错误；由分析可知，与 Ca 原子配位的 N 原子有 5 个，B 错误；由分析可知，该晶胞中含有 1 个 B 原子、$8\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}=3$ 个 N 原子、$8\times\frac{1}{8}+2=3$ 个 Ca 原子，该晶体的密度为 $\frac{11+3\times14+3\times40}{a^2c\times10^{-21}N_A}$ g·cm^{-3} $=\frac{173}{a^2cN_A}\times10^{21}$ g·cm^{-3}，C 正确；由题图甲可知，B 原子位于棱心，棱上 Ca 原子和 N 原子之间的距离不一定是 a nm，则 B 和 N 之间的最近距离不一定为 $(\frac{c}{2}-a)$ nm，D 错误。

10. C **【解析】**Cs 原子全部位于晶胞面上，共 $8\times\frac{1}{2}=4$ 个 Cs 原子，Au 原子位于顶点、棱上、面上和体内，共 $8\times\frac{1}{8}+4\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}+1=4$ 个 Au 原子，且 Au 以两种配离子形式存在，依据晶胞结构可判断晶胞顶点和体心的配离子为 $[AuCl_4]^-$，晶胞棱上和面上的配离子为 $[AuCl_2]^-$，且各 2 个，则 Cl 原子总数为 $2\times4+2\times2=12$，因此 Cs、Au、Cl 的数目之比为 4∶4∶12=1∶1∶3，化学式为 $CsAuCl_3$，A、B 正确；晶胞坐标系中，已知 N 的坐标为 $\left(b,\frac{a}{2},\frac{c}{4}\right)$，结合晶胞中心对称性，M 的坐标为 $\left(\frac{b}{2},a,\frac{3c}{4}\right)$，C 错误；晶胞中含 4 个“$CsAuCl_3$”，晶胞质量为 $\frac{4\times(133+197+3\times35.5)}{N_A}$ g $=\frac{1\,746}{N_A}$ g，晶胞体积为 $abc\times10^{-30}$ cm^3，晶体密度 $\rho=\frac{1.746\times10^{33}}{N_Aabc}$ g·cm^{-3}，D 正确。

11. A **【解析】**取对应 1 个 Sm 的结构单元，Sm−Co 单层中，每个 Co 被 3 个六元环共用，1 个 Sm 对应 Co 数目为 $6\times\frac{1}{3}=2$；Co 单层中，对应该单元的 Co 数目为 3；总 Co 数为 2+3=5，Sm 数为 1，因此化学式为 $SmCo_5$，A 正确。Sm 和 Co 都是金属元素，形成合金时的化学键为金属键，B 错误。$_{62}$Sm 是镧系元素，Sm 的核外电子排布为 $[Xe]4f^66s^2$，价电子共 8 个，C 错误。A、B 的竖直距离为层间距 a pm，水平方向：Sm 与 Sm 最短距离为 b pm，A 在 Co 单层投影到 B 的水平距离为 $\frac{\sqrt{3}b}{2}$ pm，因此 A、B 两点距离为 $\sqrt{a^2+\left(\frac{\sqrt{3}b}{2}\right)^2}$ pm，

D 错误。

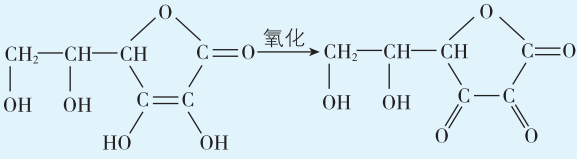
突破点 4　有机物多步转化（追踪官能团）

1. B　【解析】每个碳原子参与形成 4 个共价键，故仅 4、5、6 号碳原子连有氢原子，A 正确；氧化前抗坏血酸所含官能团：羟基、酯基、碳碳双键，氧化后脱氢抗坏血酸所含官能团：羟基、酯基、羰基，官能团种类数目不变，B 错误；抗坏血酸中碳碳双键可以发生加成反应、羟基可以发生酯化反应（取代反应）、6 号碳原子所连羟基可以被氧化成醛基或羧基，C 正确；脱氢抗坏血酸中含有酯基，在酸性或碱性条件下会发生水解，D 正确。

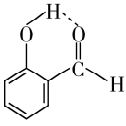
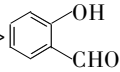
易错点

教材链接　人教版必修第二册 P113

抗坏血酸（即维生素 C）能被氧化为脱氢抗坏血酸而发挥抗氧化作用，是水果罐头中常用的抗氧化剂。



抗坏血酸　　脱氢抗坏血酸

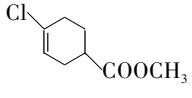
2. B　【解析】X 中羟基、醛基处于邻位，易形成分子内氢键：，沸点较低，HO——CHO 易形成分子间氢键，沸点较高，沸点：HO——CHO > ，A 正确；Y 生成 Z 是羟基与羧基的分子内酯化成环反应：Y 的顺式结构中，羟基与羧基距离更近，易发生分子内成环反应生成 Z，反式结构中羧基距离羟基远，难以分子内成环，因此反式结构不易形成 Z，B 错误；Y 分子中的羧基可与 $NaHCO_3$ 反应，故 1 mol Y 能与 1 mol $NaHCO_3$ 反应，C 正确；X 中含有醛基，与新制 $Cu(OH)_2$ 加热可生成砖红色沉淀，而 Z 分子中不含醛基，没有此反应现象，可以用新制 $Cu(OH)_2$ 鉴别 X 和 Z，D 正确。

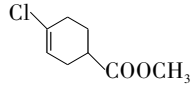


30 s 速解　天津大学——朱明赫

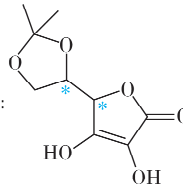
从 Z 的结构逆推得的 Y 的结构为顺式结构，所以 Y 的顺式结构易形成 Z，B 错误。

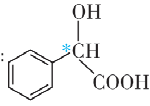
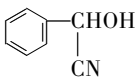
3. C

思路导引　Ⅰ和Ⅱ发生双烯加成得到Ⅲ，则Ⅲ为，Ⅲ中的氯原子被—CN 取代生成Ⅳ，Ⅳ中碳碳双键、氰基和氢气加成生成Ⅴ，和氢气加成也属于还原反应。

【解析】由分析可知，Ⅰ + Ⅱ → Ⅲ为加成反应，Ⅲ → Ⅳ为取代反应，Ⅳ → Ⅴ为还原反应，A 不符合题意；Ⅲ为，该物质中不同化学环境的氢原子为 6 种，故核磁共振氢谱有 6 组峰，B 不符合题意；手性碳原子

是连接4个不同的原子或原子团的C原子，根据Ⅴ的结构，其不存在手性碳，C符合题意；有机物Ⅴ含有氨基和酯基，若干个有机物Ⅴ可以发生缩聚反应生成聚酰胺，D不符合题意。

4. **D** 【解析】由X的结构简式可知，其分子式为$C_6H_8O_6$，A正确；红外光谱可以检测有机物中的化学键或官能团，Y含有羟基、酯基、碳碳双键、醚键，Z中含有醚键、醛基，因此可以用红外光谱检验Z中是否有Y残留，B正确；产物Z中含有醛基，若NaClO氧化性过强，会将醛基进一步氧化为羧基，因此需要控制条件降低NaClO的氧化性，C正确；手性碳原子是连接4个不同原子或原子团的饱和碳原子，Y中有2个手性碳原子（如“*”标注）：，D错误。

5. **C** 【解析】①中醛基与HCN发生加成反应，②中氰基在酸性条件下水解生成羧基，A正确；苦杏仁酸含有手性碳原子，如*标注：，B正确；高吸水性材料通常含有大量的亲水基团（如—COONa、—OH等），苦杏仁酸的聚合产物为聚酯，疏水性强，亲水基团少，因此不能作为高吸水性材料，C错误；1 mol 中苯环能与3 mol氢气加成，氰基能与2 mol氢气加成，即最多可与5 mol H_2发生反应，D正确。

6. **D** 【解析】Ⅰ是对称结构，两个苯环化学环境完全等价，因此Ⅰ共有3种等效氢，其一溴代物共3种，A正确；Ⅲ分子可燃烧，所以可以发生氧化反应，所含的苯环可发生加成反应，所含羟基、羧基可发生酯化反应（取代反应），B正确；Ⅰ结构中，无饱和碳原子，所以无手性碳原子，化合物Ⅱ和Ⅲ中sp^3杂化碳原子均连接了两个苯环，因此都不属于手性碳原子，C正确；Ⅱ是羧酸钾盐，属于离子化合物，极性远大于有机物，水溶性最强，Ⅲ含有羟基、羧基两个亲水基团，可与水形成氢键，水溶性远大于仅含两个羰基、疏水基团占比更高的Ⅰ，因此水溶性顺序为Ⅱ>Ⅲ>Ⅰ，D错误。

刷有所得 亲水基团是指分子中具有极性、易与水分子形成氢键或发生溶剂化作用，从而使分子易溶于水的基团。常见的亲水基团有：羟基（—OH）、羧基（—COOH）、醛基（—CHO）、氨基（—NH_2）、磺酸基（—SO_3H）；疏水基团是指分子中极性较弱或非极性，难与水分子形成有效相互作用，从而使分子难溶于水的基团。常见的疏水基团有烃基（—R，如烷基、芳香烃基等）、酯基（—COOR）。

7. **B**

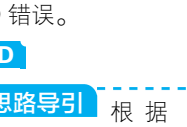
思路导引 E与试剂a反应生成F，对比E与F的结构简式及试剂a能发生银镜反应，可知试剂a为OHC—CHO，F与试剂b反应生成G，对比F与G的结构简式及试剂b能发生银镜反应，可知试剂b为HCHO。

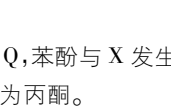
【解析】a为OHC—CHO，b是HCHO，二者结构中均只有1种化学环境的氢原子，A错误；E为尿素（H_2NCONH_2），分子中

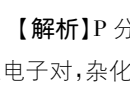
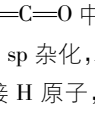
氧电负性大，负电荷中心偏向氧，正电荷中心偏向两个氨基，正负电荷中心不重合，属于极性分子，B 正确；F 的两个饱和碳原子都连接两个相同的含氮基团，不满足手性碳条件，没有手性碳原子，C 错误；该反应是氨基与醛缩合的取代反应，消去反应是脱去小分子生成不饱和键，该反应不属于消去反应，D 错误。

8. **D** 【解析】由题干化合物 F 的结构简式可知，化合物 F 的名称为苯甲醇，碳原子的轨道杂化类型有 sp^2 和 sp^3 两种，即苯环上的 sp^2 杂化碳原子和侧链上的 sp^3 杂化碳原子，A 正确；由题干有机物结构简式可知，E 中含有酯基，而 G 中含有酯基和羟基，故依据红外光谱可确定 E、G 中存在不同的官能团，B 正确；由题干有机物结构简式可知，1 mol G 中含有 $(n+1)$ mol 醇酯基、$(n-1)$ mol 酚酯基和 1 mol 酚羟基，则 1 mol 化合物 G 最多消耗 $3n$ mol NaOH，C 正确；由题干化学方程式可知，该反应类型为开环加聚反应，而不是缩聚反应，D 错误。

9. **D**

思路导引 根据 Q 的结构简式可知，M 为 ，Y 为 ，二者发生缩聚反应生成 Q，苯酚与 X 发生反应生成 M，结合 X 的分子式可推得 X 为丙酮。

【解析】化合物 X 为丙酮，可与水分子形成氢键，易溶于水，A 正确；M 为双酚 A（），两个苯环的 12 个碳原子可通过单键旋转共平面，加上连接两个苯环的中心碳原子，最多 13 个碳原子共面，B 正确；由分析可知，C 正确；Q 的官能团为酯基和羟基，其结构中不含醚键，D 错误。

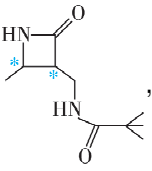
10. **C** 【解析】P 分子中，萘环上的碳原子都形成 3 个 σ 键、无孤电子对，杂化类型为 sp^2 杂化，—N═C═O 中的碳原子形成 2 个 σ 键、无孤电子对，杂化类型为 sp 杂化，A 正确；高分子 W 的结构中含有—NH—，N 上连接 H 原子，分子链之间可以形成氢键，氢键增大了分子间作用力，因此 W 具有高强度，B 正确；该反应中，—N═C═O 和—OH 发生加成反应生成 ，所有原子全部进入产物，没有小分子生成，不属于缩聚反应，C 错误；1 个  分子中含有 4 个羟基（多个可反应官能团），可以与 W 的链端的—N═C═O 发生交联，生成体型网状聚合物，D 正确。

关键点

11. **C** 【解析】根据 E 的结构可知 E 分子式为 $C_5H_{10}N_2O$，A 正确；F 和 G 合成 X 是内酰胺开环聚合，反应过程中没有小分子生成，所有原子都进入产物 X，原子利用率为 100%，B 正确；Y 是多肽，分子中含酰胺基（肽键），水解时所有酰胺

易错点

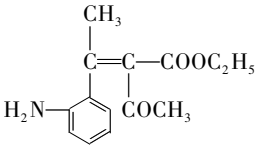
基断裂，得到开链的氨基酸，无法得到有环状内酰胺结构的E和G，C错误；F中共2个手性碳原子（用*标注）：



，D正确。

12. **B** 【解析】线型聚乙烯属于线型高分子，线型高分子为长链结构，具有热塑性，受热易软化，A正确；分子①中N═N及所连原子共平面，与N═N相连的碳原子为饱和碳原子，采用sp^3杂化，具有四面体构型，且该碳原子连接2个—CH_3，因此所有碳原子不可能共平面，B错误；聚乙烯的一个C—H断裂，①中的N═N中的π键断裂，双键变为单键，两个N原子分别连接C原子和H原子，该反应属于加成反应，C正确；高分子②中含有酯基，在NaOH溶液、加热条件下发生水解反应，酯基水解时会发生C—O断裂，水解后生成羟基，涉及O—H形成，D正确。

13. **D** 【解析】两分子乙酸乙酯发生酯缩合反应生成乙酰乙酸乙酯和乙醇，N为乙醇，A正确；由T可逆推R为



，R分子仅含1个氨基、1个酯基，可发生类似醇酯交换反应，但无法经缩聚反应生成网状聚合物，B正确；交联形成的体型高分子属于热固性高分子，受热不能熔融，C正确；T结构中含有酯基，酸性或碱性条件下酯基均可发生水解反应，高分子链没有断裂，因此T不可降解，D错误。

突破点5　微工艺流程（拆主线抓关键）

1. **B**

思路导引

焙烧炉1：SiO_2几乎不参与反应，Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO均转化为硫酸盐，炉气主要成分为NH_3；

浸出池：SiO_2难溶于稀H_2SO_4，留在酸浸渣中被除去，由于$CaSO_4$为微溶物，故酸浸渣中还有$CaSO_4$，Al^{3+}、Fe^{3+}、Ca^{2+}（少量）、SO_4^{2-}进入沉淀池1中；

沉淀池1：用炉气（NH_3）调pH先沉淀出$Fe(OH)_3$，除去铁元素；

沉淀池2：用炉气（NH_3）调节pH得到$Al(OH)_3$沉淀和母液，母液中溶质的主要成分为$(NH_4)_2SO_4$；

焙烧炉2：将$Al(OH)_3$焙烧分解得到Al_2O_3。

【解析】焙烧生成的$CaSO_4$微溶于水，用稀硫酸浸出时部分$CaSO_4$会残留于浸出液中，无法将Ca元素完全除去，A正确；$Al(OH)_3$、$Fe(OH)_3$为同类型难溶电解质，分步沉淀时Fe^{3+}优先形成$Fe(OH)_3$沉淀，说明相同条件下$Fe(OH)_3$溶解度更小，故$K_{sp}[Fe(OH)_3]<K_{sp}[Al(OH)_3]$，B错误；沉淀池2中得到的母液主要成分为$(NH_4)_2SO_4$，经处理后可返回焙烧炉1循环利用，C正确；$Al(OH)_3$高温煅烧分解生成$Al_2O_3$和$H_2O$，反应的化学方程式为$2Al(OH)_3 \xlongequal{\text{高温}} Al_2O_3+3H_2O$，D正确。

2. **D**

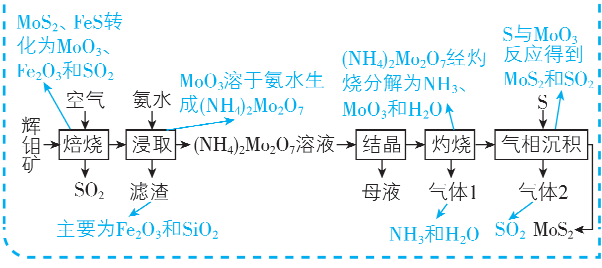
思路导引　**氧化**：向预处理后的光盘碎片中加入次氯酸钠溶液将银氧化为氯化银沉淀；
操作 a：过滤，分离出含氯化银的固体；
溶解：加入氨水、NaOH 溶液将氯化银转化，得到含 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 的溶液；
操作 b：过滤，分离出滤液；
还原：滤液中加入还原剂，将 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 还原为银单质。

【解析】由分析可知，操作 a 和操作 b 均为过滤，A 正确；由分析可知，向预处理后的光盘碎片中加入次氯酸钠溶液将银氧化为氯化银沉淀，化学方程式为 $4Ag+4NaClO+2H_2O=\!=\!=4AgCl+4NaOH+O_2\uparrow$，即①中 NaClO 作氧化剂，B 正确；由分析可知，过滤分离出含氯化银的固体，加入氨水将氯化银转化为 $[Ag(NH_3)_2]^+$，即②中加入氨水的作用是溶解 AgCl，C 正确；若③中 X 是甲醛溶液，生成 Ag 的反应为 $HCHO+4[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{\triangle} (NH_4)_2CO_3+4Ag\downarrow+6NH_3+2H_2O$，D 错误。

3. **B**　【解析】“灼烧”是为了使各金属氧化物生成其高价态可溶性钠盐，方便后续处理，分别发生反应 $Al_2O_3+Na_2CO_3 \xrightleftharpoons{\text{高温}} 2NaAlO_2+CO_2\uparrow$、$2Cr_2O_3+3O_2+4Na_2CO_3 \xrightleftharpoons{\text{高温}} 4Na_2CrO_4+4CO_2$、$V_2O_3+Na_2CO_3+O_2 \xrightleftharpoons{\text{高温}} 2NaVO_3+CO_2$，故尾气中含 CO_2，A 正确；“沉铝”步骤通入足量的二氧化碳，应生成 HCO_3^-，离子方程式为 $CO_2+[Al(OH)_4]^-=\!=\!=Al(OH)_3\downarrow+HCO_3^-$，B 错误；“分离钒”时加入稀硫酸，$CrO_4^{2-}$ 在酸性条件下转化为 $Cr_2O_7^{2-}$：$2H^++2CrO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2O+Cr_2O_7^{2-}$，C 正确；$Cr(OH)_3$ 的 $K_{sp}=1.0\times10^{-32}$，完全沉淀时要求 $c(Cr^{3+})\leqslant10^{-5}$ mol·L^{-1}，此时 $c(OH^-)=\sqrt[3]{\frac{K_{sp}[Cr(OH)_3]}{c(Cr^{3+})}}\geqslant\sqrt[3]{\frac{1.0\times10^{-32}}{1.0\times10^{-5}}}$ mol·L$^{-1}=10^{-9}$ mol·L^{-1}，pH≥5，故至少调 pH 为 5 才能将 Cr^{3+} 沉淀完全，D 正确。

4. **C**

思路导引



【解析】“焙烧”过程中发生反应的化学方程式为 $2MoS_2+7O_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2MoO_3+4SO_2$、$4FeS+7O_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2Fe_2O_3+4SO_2$，第一个反应中氧化剂 O_2 和还原剂 MoS_2 的物质的量之比为 7∶2，第二个反应中氧化剂 O_2 和还原剂 FeS 的物质的量之比为 7∶4，故总体上氧化剂和还原剂的物质的量之比小于 7∶2，A 正确；若用 NaOH 溶液代替氨水，会导致 SiO_2 溶解进入溶液中，引入新的杂质，故“浸取”时不可用 NaOH 溶液代替氨水，B 正确；由分析可知，“气相沉积”时，反应的化学方程式为

关键点

$2MoO_3+7S \xlongequal{} 2MoS_2+3SO_2\uparrow$，反应中每有 7 mol S 参与反应，转移 12 mol 电子，故每有 1 mol S 参加反应需转移$\frac{12}{7}$ mol 电子，C 错误；由分析可知，气体 1 中含 NH_3 和 H_2O，二者反应制得的氨水可进入“浸取”步骤再利用，D 正确。

5. **A**

思路导引 **碱溶转化：**泥磷中的 P_4 与 NaOH 溶液反应，生成 NaH_2PO_2 和 PH_3，Al_2O_3 与 NaOH 溶液反应生成可溶性的 $Na[Al(OH)_4]$，不与碱反应的 Fe_2O_3 进入滤渣 1；

调 pH=10：使 $Na[Al(OH)_4]$ 转化为 $Al(OH)_3$ 沉淀、Ca^{2+} 转化为 $CaCO_3$ 进入滤渣 2，此时溶液中的主要溶质为 NaH_2PO_2、NaCl、$NaHCO_3$；

脱氯：溶液中的 Cl^- 转化为 AgCl 沉淀进入滤渣 3。

【解析】P_4 在碱性溶液中发生歧化反应：P 的化合价一部分从 0 价降为 PH_3 中的−3 价，一部分升为 $H_2PO_2^-$ 中的+1 价，根据得失电子守恒、电荷守恒、原子守恒可知配平后的反应为 $P_4+3OH^-+3H_2O \xlongequal{} PH_3\uparrow+3H_2PO_2^-$，A 正确；“碱溶转化”时 Al_2O_3 与 NaOH 溶液反应转化为 $[Al(OH)_4]^-$，通入 CO_2 调 pH 时，$[Al(OH)_4]^-$ 与 CO_2 反应生成 $Al(OH)_3$ 沉淀［$Al_2(CO_3)_3$ 无法在水溶液中存在，因为 Al^{3+} 与 CO_3^{2-} 会发生互相促进的水解反应］，因此“滤渣 2”为 $Al(OH)_3$ 和 $CaCO_3$，B 错误；已知 H_3PO_2 有强还原性，若 Ag_2SO_4 过量，过量的 Ag(Ⅰ)会氧化 $H_2PO_2^-$、H_3PO_2，导致 H_3PO_2 产率降低，C 错误；“电渗析”时，Na^+ 向阴极移动，阳极处水电离出的 OH^- 放电，剩余 H^+ 向中间室移动，H^+ 与 $H_2PO_2^-$ 结合生成 H_3PO_2，因此 H_3PO_2 在中间室生成，D 错误。

6. **B**

思路导引 **酸浸过滤：**该铝硅酸盐［$Be_3Al_2(SiO_3)_6$］与硫酸反应生成 H_2SiO_3 沉淀，而 Be 和 Al 则转化为离子进入滤液 1，则滤液 1 中含有 Be^{2+}、Al^{3+} 以及过量的 H^+、SO_4^{2-}。

萃取分液：铍离子会被萃取到有机相中形成 $BeA_2(HA)_2$，分液后得到含铍的有机相和水相 1（主要含 Al^{3+}）。

反萃取分液：向含铍的有机相中加入过量 NaOH，铍被反萃取进入水相 2 形成 $Na_2[Be(OH)_4]$，同时有机相中的 $BeA_2(HA)_2$ 转化为 NaA 留在煤油中。

加热过滤：水相 2 中 $Na_2[Be(OH)_4]$ 加热转化为 $Be(OH)_2$ 沉淀，$Be(OH)_2$ 经过进一步处理得到金属铍（Be）。

【解析】$Be_3Al_2(SiO_3)_6$ 经过热熔后，如果缓慢冷却，物质会结晶形成稳定的晶体结构，这种结构很难被酸溶解，快速降温可以使物质形成玻璃态（非晶态），玻璃态物质中原子堆砌较疏松，酸液易浸透扩散，化学活性较高，更容易在后续的“酸浸过滤”步骤中被稀硫酸溶解，A 正确；在“酸浸过滤”步骤中，硅元素已经以 H_2SiO_3 的形式作为滤渣被分离出去，滤液 1 中主要含有 Be^{2+} 和 Al^{3+}，随后的“萃取分液”步骤利用 HA 将 Be^{2+} 萃取到有机相，而 Al^{3+} 留在水相 1 中，因此，“萃取分

关键点

液”的目的是分离 Be 与 Al，B 错误；水相 2 中主要溶质是 $Na_2[Be(OH)_4]$，“加热过滤”得到 $Be(OH)_2$ 和滤液 2，化学方程式为 $Na_2[Be(OH)_4]\xlongequal{\triangle}Be(OH)_2\downarrow+2NaOH$，故滤液 2 的主要成分是 NaOH，而“反萃取分液”步骤要加入过量 NaOH，所以滤液 2 可以循环使用，C 正确；反萃取过程中，有机相中的 $BeA_2(HA)_2$ 与 NaOH 反应生成水相 2 中的 $Na_2[Be(OH)_4]$ 和煤油中的 NaA，化学方程式为 $BeA_2(HA)_2+6NaOH=\!=\!=Na_2[Be(OH)_4]+4NaA+2H_2O$，参与反应的 $BeA_2(HA)_2$ 与 NaOH 的物质的量之比为 1∶6，D 正确。

7. **A**

思路导引 **酸浸：**NiS 和金属氧化物溶于稀硫酸得到硫酸盐，SiO_2 不与稀硫酸反应，酸浸时空气中的 O_2 会氧化 NiS 中的−2 价 S 生成硫单质，所以过滤得到的滤渣Ⅰ含有 SiO_2、S、$PbSO_4$；

调 pH：结合 Ni、Cd 元素的去向可知，此步应将溶液中 Fe^{3+} 转化为 $Fe(OH)_3$ 沉淀，X 可以是 $NiCO_3$ 或 NiO 等，过滤得到含有 $Fe(OH)_3$ 的滤渣Ⅱ和滤液；

净化：将溶液中 Cu^{2+} 转化为 Cu，结合已知信息①②及过程中尽量不引入杂质，可知向滤液中加入的物质 Y 是 Ni 或 Cd，但由于还原性：Cd>Ni，若加入 Cd，也会将 Ni^{2+} 还原为 Ni 进入物质 Z 中，故物质 Y 应为 Ni，过滤得到含有 Cu、Ni 的金属（物质 Z）和含有 $NiSO_4$、$CdSO_4$ 的滤液；

电解：得到含有 Cd 和 Ni 的固体和稀硫酸（滤液 1）；

气化：为了分离 Cd 和 Ni，通入 CO，CO 与 Ni 生成 $Ni(CO)_4$，从而实现 Cd、Ni 元素分离，$Ni(CO)_4$ 受热分解生成 CO 和 Ni，则该工艺流程中 CO 和 H_2SO_4 可以循环利用。

【解析】“酸浸”时，适当升高温度可以加快反应速率，提高浸出率，但温度过高时，空气中 O_2 在酸液中的溶解度降低，不利于氧化 NiS，同时会增大能耗，因此不是温度越高酸浸效果越好，A 错误；由分析可知，B、C 正确；电解过程中，阳极反应式为 $2H_2O-4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+4H^+$，故滤液 1 主要为 H_2SO_4 溶液，可循环回“酸浸”步骤使用，$Ni(CO)_4$ 加热分解生成 Ni 和 CO，CO 可循环回“气化”步骤使用，因此 H_2SO_4 和 CO 均可循环利用，D 正确。

突破点 6　制备实验装置细节与物质性质分析

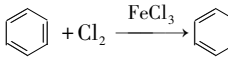
1. **C**

思路导引 实验为模拟氨催化氧化法制硝酸，按装置连接顺序梳理：空气通入浓氨水，利用 NH_3 的挥发性得到 NH_3 与空气的混合气体，经 a 中碱石灰干燥后进入 b 中，NH_3 发生催化氧化反应生成 NO 和 H_2O，反应后混合气体经 c 中无水氯化钙除去未反应的 NH_3 和水蒸气，剩余气体进入盛水的装置中反应生成硝酸，最后用 NaOH 溶液吸收氮氧化物尾气。

【解析】浓氨水中含有大量 NH_3，NH_3 易挥发，可被空气带出，NH_3 在 b 中发生催化氧化反应时 N 元素化合价升高，作还原

剂，体现还原性，A 正确；装置 b 中 NH_3 发生催化氧化反应 $4NH_3+5O_2 \xrightarrow[\triangle]{\text{催化剂}} 4NO+6H_2O$，B 正确；装置 a 中碱石灰为碱性干燥剂，可干燥 NH_3 与空气的混合气体，无水氯化钙可与 NH_3 发生反应，装置 c 的作用是除去反应后混合气体中的 NH_3 和水蒸气，C 错误；熄灭酒精灯后，装置内残留大量氮氧化物，持续通入空气可将残留氮氧化物全部赶入 NaOH 溶液中，减少污染，D 正确。

2. **C**

思路导引 实验室用苯与 Cl_2 在无水 $FeCl_3$ 催化下制备氯苯，化学方程式为  制备 Cl_2 后用装置 c 干燥 Cl_2，装置 d 是苯与 Cl_2 的反应装置，装置 e 的作用是尾气处理，且防止空气中水蒸气进入。

【解析】无加热仪器，因此不能用 MnO_2 和浓盐酸制 Cl_2，A 错误；制得的 Cl_2 中混有 HCl 和水蒸气，而后续反应需用无水 $FeCl_3$ 催化，水会导致催化剂失效，因此装置 c 应盛放浓硫酸，且 HCl 对氯苯的制备无影响，所以可以不用除 HCl，B 错误；尾气含 Cl_2 和 HCl，二者可用碱石灰吸收，同时碱石灰能防止空气中的水蒸气进入装置 d，避免催化剂 $FeCl_3$ 因吸水失效，C 正确；反应后装置 d 中含氯苯、未反应的苯、溶解的 HCl、催化剂 $FeCl_3$ 等，HCl 和 $FeCl_3$ 易溶于水，但苯与氯苯难溶于水，仅水洗、分液无法分离苯与氯苯，需通过蒸馏分离，D 错误。

3. **B** **【解析】**大幅度提高水浴温度会减小 SO_2 在溶液中的溶解度，不能提高其转化率，A 错误；分批次加入 $NaHCO_3$ 可以防止局部碱性过强，生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀，配合监测溶液 pH，可得到纯度较高的 $MnCO_3$ 沉淀，B 正确；根据已知信息可知，$MnCO_3$ 在 100 ℃时开始分解，故不可以进行高温快速烘干，C 错误；书写离子方程式时，石灰乳中 $Ca(OH)_2$ 不能拆写成离子形式，D 错误。

易错点　识记

4. **C** **【解析】**实验中使用了可燃性气体氢气，为防止加热时与装置内的空气混合发生爆炸，必须先通入氢气以排尽装置内的空气，正确的操作顺序应为先通入氢气，然后加热管式炉，最后滴入液溴，A 错误；装置 E 为干燥管，目的是干燥 HBr，而碱石灰会与 HBr 发生反应，因此不能使用碱石灰，B 错误；管式炉 C 中生成的 HBr 气体会混有未反应的 $Br_2(g)$，装置 D 目的是除杂，根据题干已知信息，红磷先与 Br_2 反应生成 PBr_3（$2P+3Br_2 \xlongequal{} 2PBr_3$），生成的 PBr_3 与体系中的水发生水解反应生成亚磷酸（H_3PO_3）和 HBr（$PBr_3+3H_2O \xlongequal{} H_3PO_3+3HBr$），将两步反应叠加，总反应的化学方程式为 $2P+3Br_2+6H_2O \xlongequal{} 2H_3PO_3+6HBr$，C 正确；尾气中不仅含有未冷凝的 HBr 和挥发的 Br_2，还含有大量未反应的氢气，连接装有碱石灰的干燥管无法吸收氢气，因此不能除去所有的尾气，实际操作中往往还需要对氢气进行点燃或收集处理，D 错误。

易错点

5. **A**

思路导引 本实验以含有机杂质的废磷酸为原料，先在250~290 ℃下高温炭化，将有机杂质转化为难溶性的碳，经过步骤a除去碳后得到粗磷酸；随后经活性炭吸附、过滤后得到磷酸，再用KOH中和，结晶、过滤、洗涤制得KH_2PO_4产品。

【解析】实验在250~290 ℃下进行，无水磷酸沸点为261 ℃，磷酸汽化，球形冷凝管的作用是冷凝汽化的磷酸，使其回流至反应容器，减少磷酸的损失，提高原料利用率，A正确；废磷酸经高温炭化后，有机杂质转化为难溶于水的碳单质，步骤a是过滤，B错误；制取KH_2PO_4反应为$H_3PO_4+KOH=KH_2PO_4+H_2O$，需精准控制KOH用量使$H_3PO_4$完全转化为$KH_2PO_4$，由已知$pK_{a1}(H_3PO_4)=2.2$、$pK_{a2}(H_3PO_4)=7.2$知，$KH_2PO_4$的水解常数$K_h(H_2PO_4^-)=\frac{K_w}{K_{a1}(H_3PO_4)}=\frac{10^{-14}}{10^{-2.2}}=10^{-11.8}<K_{a2}(H_3PO_4)=10^{-7.2}$，$H_2PO_4^-$电离程度大于其水解程度，溶液呈弱酸性，因酚酞变色范围为8.2~10，故不能选用酚酞作指示剂，C错误；纯净KH_2PO_4中K的质量分数为$\frac{39}{39+2\times1+31+4\times16}\times100\%=\frac{39}{136}\times100\%\approx28.7\%$，$K_2HPO_4$中K的质量分数为$\frac{2\times39}{2\times39+1+31+4\times16}\times100\%=\frac{78}{174}\times100\%\approx44.8\%$，若产品混有$K_2HPO_4$，K的质量分数应高于28.7%，而27.1%<28.7%，说明产品中可能混有H_3PO_4（K质量分数为0），而非K_2HPO_4，D错误。

关键点

6. **C** **【解析】**乙醚沸点低，极易挥发，圆底烧瓶置于冰水中可以防止乙醚挥发，提高乙醚产率，A正确；控制滴加乙醇的速度和馏出液滴落速度大致相等，可以维持三颈烧瓶内压强和反应温度稳定，保证反应平稳持续进行，B正确；乙醇沸点约为78 ℃，温度低于135 ℃时，乙醇先汽化后液化成为馏出液，因此温度低于135 ℃时存在馏出液，C错误；乙醚难溶于水，易溶于乙醇等有机溶剂，用NaOH溶液除去H_2SO_4，饱和$CaCl_2$溶液除去乙醇，进入水相，分离互不相溶的液体混合物，操作可在分液漏斗中进行，D正确。

7. **D**

思路导引 浓磷酸和溴化钠在加热的条件下反应生成溴化氢，溴化氢用无水氯化钙干燥后和铁反应生成溴化亚铁，溴化亚铁800 ℃升华，用具支锥形瓶收集$FeBr_2(s)$，同时用碱石灰吸收空气中的水蒸气，防止水蒸气进入具支锥形瓶使溴化亚铁潮解，同时吸收多余的溴化氢。

【解析】圆底烧瓶中发生反应的化学方程式为$NaBr+H_3PO_4(浓)\xlongequal{\triangle}NaH_2PO_4+HBr\uparrow$，该反应中体现的制酸原理是高沸点酸制备低沸点酸，A正确；X、Y盛装的试剂依次是氯化钙和碱石灰，氯化钙起到干燥HBr的作用，碱石灰的作用是吸收装置中剩余的HBr气体、空气中的水蒸气，B正确；实验结束后，关闭热源，仍需要通入一段时间的N_2，其目的是将装置中的剩余HBr气体全部排到干燥管Y中，被碱石灰完全吸收，C正确；浓硫酸代替浓磷酸，生成SO_2和Br_2，SO_2不与铁反应，Br_2和铁反应生成

$FeBr_3$，$FeBr_3$ 在高温下分解为 $FeBr_2$ 和 Br_2，也可达到实验目的，D 错误。

突破点 7　表格类实验方案分析（逻辑排除法）

1. C　【解析】挥发的乙醇也可使酸性高锰酸钾溶液褪色，则溶液褪色，不能说明有 C_2H_4 生成，A 错误；测定等浓度的 CCl_3COOH 溶液和 CH_3COOH 溶液的 pH，CCl_3COOH 溶液的 pH 较小，只能证明酸性：$CCl_3COOH > CH_3COOH$，不能说明 CCl_3COOH 是强电解质，B 错误；$KMnO_4$ 具有氧化性，向 6% 双氧水中滴加 0.1 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液，溶液褪色，说明 H_2O_2 具有还原性，C 正确；NH_4^+ 水解显酸性，室温下 NH_4HSO_3 溶液的 pH<7，不能证明 HSO_3^- 的电离程度大于水解程度，D 错误。

2. C　【解析】Fe^{3+} 也能将 SO_2 氧化为 SO_4^{2-}，有白色沉淀生成，不能说明酸性条件下 NO_3^- 具有强氧化性，A 错误；将铜丝灼烧至表面变黑，伸入盛有某有机物的试管中，铜丝变为红色，有机物中可能含有醇羟基，也可能含有羧基，将表面的氧化铜溶解，铜不与羧基反应，铜丝为红色，B 错误；滤液为 AgCl 的饱和溶液，加入 2 滴 0.01 mol·L^{-1} NaI 溶液，此时溶液中产生黄色沉淀，说明 AgI 的溶解度更小，二者是同类型沉淀，即得 $K_{sp}(AgCl) > K_{sp}(AgI)$，C 正确；因 KF 和 KSCN 的浓度未知，不能证明结合 Fe^{3+} 的能力：$F^- > SCN^-$，D 错误。

3. A　【解析】$n(KI) = 5\times10^{-4}$ mol，$n(FeCl_3) = 1\times10^{-4}$ mol，二者应以等物质的量反应，$FeCl_3$ 不足，反应后滴加 KSCN 溶液变红，说明溶液中仍存在 Fe^{3+}，证明 I^- 与 Fe^{3+} 的反应为可逆反应，有一定限度，A 正确；AgCl 与氨水反应生成可溶性的 $[Ag(NH_3)_2]Cl$，浊液变澄清，与 $NH_3\cdot H_2O$、水的极性强弱无关，B 错误；氨水与反应生成的 Cu^{2+} 结合形成 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$，促进 H_2O_2 氧化 Cu，氨水参与了反应，并非作催化剂，C 错误；常温下 $NaHC_2O_4$ 溶液 pH<7，说明 $HC_2O_4^-$ 的电离程度大于其水解程度，因此 $K_a(HC_2O_4^-) > K_h(HC_2O_4^-)$，D 错误。

4. A　【解析】乙醇具有挥发性和还原性，能被酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化而使溶液褪色，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（含乙醇、1-丁烯）先通入水中除去乙醇，再通入酸性 $KMnO_4$ 溶液中，溶液褪色，才能说明发生消去反应，故不能达到实验目的，A 错误；$FeCl_3$ 溶液由于 Fe^{3+} 水解而呈酸性，$NaHCO_3$ 溶液由于碳酸氢根离子水解程度大于电离程度而呈碱性，故将 5 mL 0.1 mol·L^{-1} $FeCl_3$ 溶液和 15 mL 0.1 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ 溶液混合，Fe^{3+} 与 HCO_3^- 发生双水解反应：$Fe^{3+} + 3HCO_3^- = Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$，生成红褐色沉淀和气体，B 正确；向 10 mL 0.1 mol·L^{-1} $AlCl_3$ 溶液中滴入 2 滴 0.1 mol·L^{-1} NaOH 溶液，产生白色沉淀 $Al(OH)_3$，此时 NaOH 完全反应，再滴加 2 滴 0.1 mol·L^{-1} $FeCl_3$ 溶液，生成红褐色沉淀 $Fe(OH)_3$，说明 $Al(OH)_3$ 转化为 $Fe(OH)_3$，二者是相同类型的沉淀，故在相同温度下 $K_{sp}[Al(OH)_3] > K_{sp}[Fe(OH)_3]$，C 正确；溶液中存在平衡 $Cr_2O_7^{2-}$（橙色）$+ H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-}$（黄色）$+ 2H^+$，加 NaOH 溶液，平衡正向移动，加硫酸，平衡逆向移动，观察溶液颜色变化，可探究浓度对平衡移动的影响，D 正确。

5. B　【解析】向苯酚钠溶液中通入足量 CO_2 生成苯酚使溶

液变浑浊，说明碳酸酸性强于苯酚，电离常数 $K_{a1}(H_2CO_3)>K_a(C_6H_5OH)$，A 正确；乙醛与溴水发生氧化还原反应使溴水褪色，醛基被氧化为羧基，并非发生加成反应，B 错误；相同浓度的 S^{2-} 与等浓度等体积的 Zn^{2+}、Cu^{2+} 反应，仅生成黑色 CuS 沉淀，说明 CuS 溶解度更小，对应 $K_{sp}(ZnS)>K_{sp}(CuS)$，C 正确；饱和 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液使蛋白质发生盐析，产生白色浑浊，加蒸馏水后浑浊消失，说明蛋白质的盐析是可逆过程，D 正确。

6. **D** 【解析】向 0.1 mol·L^{-1} NaHA 溶液中滴加酚酞溶液，溶液变为浅红色，溶液呈碱性，说明 HA^- 的水解程度大于电离程度，则 $K_{a2}<\frac{K_w}{K_{a1}}$，$K_w>K_{a1}\cdot K_{a2}$，A 错误；蔗糖水解液呈酸性，用新制的氢氧化铜检验蔗糖水解产物葡萄糖需要碱性环境，B 错误；SO_2 和 CO_2 在水中的溶解度不同，则 SO_2 和 CO_2 的饱和水溶液浓度不同，不能通过比较溶液的 pH 判断 H_2CO_3 和 H_2SO_3 的酸性强弱，C 错误；溴易挥发，向苯和液溴的混合液中加入铁粉，Fe 与 Br_2 生成 $FeBr_3$，催化发生取代反应生成溴苯和 HBr，将产生的气体通入 CCl_4，除去 HBr 中混有的溴单质，再通入 $AgNO_3$ 溶液，产生淡黄色沉淀，可证明苯与液溴发生取代反应生成 HBr，D 正确。

常考点

7. **C** 【解析】三草酸合铁酸钾中 Fe 元素存在于配离子 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ 中，无法电离出铁离子，且 $K_3[Fe(CN)_6]$ 只能检验 Fe^{2+}，无法检验三草酸合铁酸钾中的 Fe 元素，A 错误；FeC_2O_4 中 Fe^{2+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 都具有还原性，都能使酸性高锰酸钾溶液褪色，此操作无法检验 Fe^{2+} 的还原性，B 错误；三草酸合铁酸钾晶体在 110 ℃ 下会发生分解反应失去结晶水：$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O \xlongequal{110\ ℃} K_3[Fe(C_2O_4)_3]+3H_2O$，该反应属于分解反应，水是分解产物，产生的气体通入无水硫酸铜，可通过硫酸铜颜色变化检验分解产物中的水，C 正确；利用焰色试验检验 K 元素时，必须透过蓝色钴玻璃观察火焰，排除钠杂质的黄光干扰，该操作未做这一步，无法检验 K 元素，D 错误。

突破点 8　探究类实验（控变量对比法）

1. **B** 【解析】H_2SO_3 酸性强于 H_2S，可与 Na_2S 反应生成臭鸡蛋味的 H_2S 气体，A 正确；出现浑浊的原因是 H_2SO_3 和 S^{2-} 发生了归中反应生成 S，亚硫酸是弱电解质，书写离子方程式时不能拆，H_2SO_3 过量，离子方程式为 $5H_2SO_3+2S^{2-}=\!=\!=3S\downarrow+4HSO_3^-+3H_2O$，B 错误；实验Ⅱ中滴入少量 H_2O_2 时，S^{2-} 被氧化生成少量 S，与过量 S^{2-} 结合生成黄色的 S_x^{2-}，导致溶液变黄，C 正确；H_2O_2 具有强氧化性，可将 S 单质氧化为 SO_4^{2-}，导致浑浊消失，D 正确。

2. **B** 【解析】SO_2 溶于水生成 H_2SO_3，H_2SO_3 电离出 SO_3^{2-} 与 Ag^+ 结合生成 Ag_2SO_3 沉淀，离子方程式为 $SO_2+H_2O+2Ag^+=\!=\!=Ag_2SO_3\downarrow+2H^+$，A 正确；$Ag_2SO_3$ 与稀盐酸反应时，生成难溶的 AgCl 白色沉淀，只能得到悬浊液，无法得到无色澄清溶液，B 错误；煮沸可以除去蒸馏水中溶解的 O_2，冷却后配制 $AgNO_3$ 溶液可避免 O_2 氧化含硫微粒对实验产生干扰，C 正确；反应快速生成 Ag_2SO_3，而非酸性条件下 NO_3^- 氧化 SO_2 生成的 Ag_2SO_4，说明 Ag^+ 与 SO_3^{2-} 结合生成沉淀的速率大于酸

性条件下 NO_3^- 氧化 SO_2（或 H_2SO_3）的速率，D 正确。

3. **D** 【解析】b 中发生的反应是 H_2O_2 在 MnO_2 催化下分解为 H_2O 和 O_2，a 中溶液变蓝说明有 I_2 生成，即 I^- 在酸性条件下被 b 中生成的 O_2 氧化为 I_2：$4I^-+4H^++O_2=2I_2+2H_2O$，该反应体现了 I^- 的还原性，A 正确；b 中反应的化学方程式为 $2H_2O_2 \xlongequal{MnO_2} 2H_2O+O_2\uparrow$，$H_2O_2$ 中 O 元素化合价为 -1，生成物 H_2O、O_2 中 O 元素化合价分别为 -2、0，故 O 元素化合价部分降低、部分升高，H_2O_2 既作氧化剂也作还原剂，B 正确；c 中的铜丝由黑变红，即 CuO 转变为 Cu，发生还原反应，所以 CH_3CH_2OH 发生了氧化反应，C 正确；银镜反应是醛基的性质，d 中发生银镜反应，说明 c 中产物有乙醛，D 错误。

4. **C** 【解析】实验①中溶液由无色变为蓝色说明有 I_2 生成，即次氯酸根离子将 I^- 氧化为 I_2，继续滴加，蓝色消失是因为 I_2 继续被次氯酸根离子氧化成 IO_3^-，故存在连续两步氧化还原反应，A 正确；实验②中“出现少许蓝色”说明有 I_2 生成，发生反应 $2I^-+ClO^-+H_2O=I_2+Cl^-+2OH^-$，B 正确；实验②中“振荡，蓝色立即消失”是因为 I_2 被 ClO^- 继续氧化为 IO_3^-，继续滴加，出现蓝色，即淀粉未发生转化，IO_3^- 与 I^- 发生归中反应生成 I_2，所以不可能是 84 消毒液与淀粉之间发生了氧化还原反应，C 错误；由题干实验①②可知，按照不同顺序滴加试剂，将观察到不同的现象，故题述两个实验说明试剂的滴加顺序会影响反应的进程，D 正确。

易错点

5. **B** 【解析】$FeCl_3$（aq）与苯酚溶液发生反应 $Fe^{3+}+6$  $\longrightarrow[Fe(O$  $)_6]^{3-}+6H^+$，反应产生 H^+，溶液 pH 减小，A 正确；第①组实验溶液变紫色，第②组实验加入硫酸铁溶液后不显色，加入 NaCl 固体后依旧无明显现象，说明 Cl^- 并不能促进 Fe^{3+} 与苯酚溶液反应，B 错误；结合第②组实验和第③组实验，可以看出溶液中的 SO_4^{2-} 抑制 Fe^{3+} 与苯酚溶液的反应，C 正确；$[Fe(C_6H_5O)_6]^{3-}$ 中配体是  $-O^-$，Fe^{3+} 配位数是 6，D 正确。

6. **D** 【解析】Zn 与 H^+ 反应，消耗 H^+，使 $Fe^{3+}+3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3+3H^+$ 平衡正向移动，生成 $Fe(OH)_3$ 红褐色沉淀，A 正确。pH=3 时 $c(OH^-)=10^{-11}\ mol\cdot L^{-1}$，根据 $K_{sp}[Fe(OH)_3]$ 计算得 $c(Fe^{3+})=\dfrac{2.8\times10^{-39}}{(10^{-11})^3}\ mol\cdot L^{-1}=2.8\times10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}$，$Fe(OH)_3$ 几乎不溶解，无法被除去，故不用 pH=3 的盐酸洗涤，B 正确。清液 A 中 Zn^{2+} 浓度较高，Zn 难以还原 H^+ 产生气泡，还原性减弱，而 pH=3 的盐酸中 Zn^{2+} 浓度为 0，Zn 可还原 H^+ 产生气泡，C 正确。用 $H_2C_2O_4-Na_2C_2O_4$ 溶液将固体 B 中的 $Fe(OH)_3$ 洗涤除去后，加入 3 $mol\cdot L^{-1}$ 盐酸后检测到 Fe^{2+}，说明固体 B 中含 Fe 单质，即反应生成了 Fe，D 错误。

7. **C** 【解析】实验 1 中向含 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 的溶液中加入 30% H_2O_2（aq）无明显变化，说明反应 $2[Co(H_2O)_6]^{2+}+H_2O_2+2H^+ \rightleftharpoons 2[Co(H_2O)_6]^{3+}+2H_2O$ 难以正向进行，A 正确；过量 HCO_3^- 既可以提供配体 CO_3^{2-}，也可以吸收反应生成的 H^+，促进反应正向进行，B 正确；题给反应的离子方程式中 C 原子不守恒，C 错误；根据图示可知，实验 5 中含有 $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ 蓝色溶液静置稍长时间会转化为含有 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 粉红色溶液，$[Co(H_2O)_6]^{3+}$ 稳定性差，因此使

用$[Co(H_2O)_6]^{3+}$溶液时，应临时配制，D正确。

突破点9　新型电池复杂情境（电极判断）

1. C

思路导引　根据题图，原电池甲室中的NO_3^-得电子发生还原反应转化为N_2，碳电极作正极。

电极	电极反应式
碳电极（正极）	$2NO_3^-+12H^++10e^-=\!=\!=N_2\uparrow+6H_2O$（C正确）
铁电极（负极）	$Fe-2e^-=\!=\!=Fe^{2+}$

【解析】碳电极作正极，铁电极作负极，碳电极电势高于铁电极，A错误；正极反应式为$2NO_3^-+12H^++10e^-=\!=\!=N_2\uparrow+6H_2O$，转移10 mol e^-时，有10 mol H^+通过质子交换膜进入甲室，但反应消耗12 mol H^+，甲室溶液pH增大，乙室中铁失电子生成Fe^{2+}，Fe^{2+}再与NH_4^+生成Fe和N_2，反应的离子方程式为$3Fe^{2+}+2NH_4^+=\!=\!=3Fe+N_2\uparrow+8H^+$，转移6 mol e^-时，有6 mol H^+通过质子交换膜进入甲室，但反应生成8 mol H^+，乙室溶液pH减小，B错误；根据得失电子守恒可知关系式为$NO_3^-\sim5e^-$，通过质子交换膜的H^+与转移的电子的物质的量相等，处理12.4 g NO_3^-（其物质的量是0.2 mol）时，有1 mol H^+通过质子交换膜，D错误。



30 s速解　天津大学——朱明赫

电化学中的电势高低为“正阳高”（谐音蒸羊羔），即原电池的正极、电解池的阳极电势较高。

2. D

思路导引

分析	电极	电极反应式
M极上由$C_6H_{12}O_6$生成CO_2，发生氧化反应，是负极	M极（负极）	$C_6H_{12}O_6-24e^-+6H_2O=\!=\!=6CO_2\uparrow+24H^+$（D正确）
	N极（正极）	$[Fe(CN)_6]^{3-}+e^-=\!=\!=[Fe(CN)_6]^{4-}$

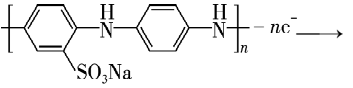
【解析】M极为原电池负极，负极电势低于正极（N极）电势，A错误；温度过高时微生物容易失去活性，影响电池工作效率，B错误；未指明CO_2所处的温度和压强，不能利用标准状况下气体摩尔体积计算其物质的量，C错误。

常考点

3. B　**【解析】**电极Ⅰ上氢气被氧化生成H^+，故电极Ⅰ为负极，A正确；由催化机理及质子交换膜可推断电解质溶液呈酸性，由于总反应为$2H_2+O_2=\!=\!=2H_2O$，产生水，相当于稀释电解质溶液，故电解质溶液的pH发生变化，B错误；根据O_2获得第一个电子的过程最慢可知，①过程的活化能最高，C正确；消耗1 mol H_2转移2 mol电子，消耗1 mol O_2转移4 mol电子，结合正极转移电子数等于负极转移电子数，可知相同时间内负极的催化循环完成次数正好是正极的2倍，D正确。

4. C　**【解析】**原电池中“正正负负”，即阳离子移向正极、阴

离子移向负极，电解池中“阴阳相吸”，即阳离子移向阴极、阴离子移向阳极。锂离子电池放电时为原电池，由总反应知，嵌锂石墨为负极，$LiCoO_2$ 为正极，放电时 Li^+ 由负极（嵌锂石墨）移向正极（$LiCoO_2$），充电时为电解池，Li^+ 由阳极（$LiCoO_2$）移向阴极（嵌锂石墨），故图示中处于放电状态，A 错误；由分析可知，放电时嵌锂石墨作负极，B 错误；充电时，阴极发生还原反应，C_y 得电子结合 Li^+ 生成 Li_xC_y，电极反应为 $C_y + xLi^+ + xe^- = Li_xC_y$，C 正确；充电时，阳极反应为 $LiCoO_2 - xe^- = Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+$，Co 元素失去电子的数目与脱出的 Li^+ 数目相等，D 错误。

5. **B** 【解析】充电时，电极 A 接电源正极，是阳极，电极 B 接电源负极，是阴极；放电时，电极 A 为正极，电极 B 为负极。放电时，电极 B 的电极反应为 $Na_xC_y - xe^- = C_y + xNa^+$，$Na^+$ 脱离电极 B，电极 B 质量减小，A 正确。充电时，电极 A（阳极）上发生反应  ，电路中每转移 n mol e^-，电极 A 释放 n mol Na^+，质量减少 $23n$ g，同时有 n mol Na^+ 嵌入电极 B（阴极），电极 B 质量增加 $23n$ g，当转移 2 mol 电子时，电极 A 质量减少 2 mol×23 g·mol^{-1} = 46 g，电极 B 质量增加 46 g，两电极质量变化相差 92 g，B 错误、D 正确。充电时，Na^+ 从电极 A（阳极）通过隔膜移向电极 B（阴极），所以隔膜为阳离子交换膜，C 正确。

6. **D**

思路导引 根据工作原理示意图可知，K 与位置 2 连接，构成原电池，锌电极为负极，负极反应式为 $Zn - 2e^- + 2OH^- = ZnO + H_2O$；通入空气的电极为正极，正极反应式为 $O_2 + 4e^- + 2H_2O = 4OH^-$；K 与位置 1 连接，构成电解池，阴极发生反应 $ZnO + H_2O + 2e^- = Zn + 2OH^-$、阳极发生反应 $HOCH_2CH_2OH + 5OH^- - 4e^- = HOCH_2COO^- + 4H_2O$（C 正确）。

【解析】根据以上分析，放电时负极反应式为 $Zn - 2e^- + 2OH^- = ZnO + H_2O$、正极反应式为 $O_2 + 4e^- + 2H_2O = 4OH^-$，总反应为 $2Zn + O_2 = 2ZnO$，A 正确；锌电极为负极，阴离子向负极移动，所以该电池中阴离子向左移动，B 正确；结合原电池与电解池的电极反应及电极电势图可知，该电池的理论充电电压为 0.623 V，理论放电电压为 1.653 V，D 错误。

7. **C**

思路导引 放电时为原电池，阳离子向正极迁移，图中 K^+ 从左侧 K_xPTCDI 电极移向右侧 $K_yFe_2(CN)_6$ 电极，因此，负极（左）：K_xPTCDI 失电子，脱嵌 K^+，电极反应为 $K_xPTCDI - xe^- = PTCDI + xK^+$（A、B 错误）；正极（右）：$K_yFe_2(CN)_6$ 得电子，嵌入 K^+，Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+}；充电是放电逆过程：左侧电极变阴极、右侧电极变阳极。

【解析】结合右侧电极材料的$\frac{1}{8}$晶胞结构，利用均摊法可知，一个晶胞中含有$8\times\frac{1}{8}\times8=8$个$Fe^{2+}$或$Fe^{3+}$，$12\times\frac{1}{4}\times8=24$个$CN^-$，结合$K_yFe_2(CN)_6$的化学式可知，一个晶胞中含有4个“$K_yFe_2(CN)_6$”，当$K^+$嵌入率为25%时，一个晶胞中会嵌入2个$K^+$，则化学式应为$K_{0.5}Fe_2(CN)_6$，设$K_{0.5}Fe_2(CN)_6$中有$a$个$Fe^{2+}$和$b$个$Fe^{3+}$，则$a+b=2$，晶体整体呈电中性：$0.5+2a+3b-6=0$；联立可得$a=0.5$，$b=1.5$，故$n(Fe^{2+}):n(Fe^{3+})=0.5:1.5=1:3$，C正确；结合C项分析，$K^+$嵌入率为80%时晶体化学式为$K_{1.6}Fe_2(CN)_6$，$K^+$嵌入率为30%时晶体化学式为$K_{0.6}Fe_2(CN)_6$，但题干未给出电极材料[$K_yFe_2(CN)_6$]的物质的量，无法计算脱出的$K^+$的物质的量，因此不能判断转移电子数，D错误。

突破点10　电解原理应用（究原理）

1. **D**　【解析】石墨电极：$Br^-\rightarrow HBrO$，Br元素化合价升高，则石墨电极为阳极，电极反应为$Br^-+H_2O-2e^-=\!=\!=HBrO+H^+$，A正确；乙烯中含碳碳双键，和HBrO(H—O—Br)发生加成反应生成$BrCH_2CH_2OH$，B正确；总反应为乙烯和水电解合成1,4-丁二醇，结合质量守恒，反应还生成氢气，C正确；结合阳极反应，每转化1 mol Br^-时，电路中转移2 mol电子，结合总反应可知铜电极同时发生$2H^++2e^-=\!=\!=H_2\uparrow$、$2CH_2BrCH_2OH+2e^-=\!=\!=HO(CH_2)_4OH+2Br^-$两个电极反应，铜电极上生成标准状况下$H_2$ 13.44 L(即0.6 mol)转移1.2 mol电子，则生成1,4-丁二醇转移0.8 mol电子，即生成0.4 mol 1,4-丁二醇，D错误。

2. **C**

思路导引　如图甲所示，电极Ⅰ连接电源负极，则为阴极，阴极室进入含少量NaOH的水，发生电极反应$2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2\uparrow+2OH^-$，同时$Na^+$从右室移向左室平衡电荷，左室得到浓度更高的NaOH溶液，电极Ⅱ连接电源正极，则为阳极，通入饱和食盐水，Cl^-失电子被氧化生成Cl_2，电极反应为$2Cl^--2e^-=\!=\!=Cl_2\uparrow$，同时存在副反应$2H_2O-4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+4H^+$。

【解析】电解目的是在阴极制NaOH，阳极制Cl_2，需要阳极室的Na^+迁移到阴极室，同时防止阴极室的OH^-进入阳极室与生成的Cl_2反应，因此应使用阳离子交换膜，A正确。根据图乙机理，生成O_2的过程中，Pt-O*先生成、后消耗，属于生成O_2的中间体；生成Cl_2的过程中，Pt-O*先消耗、后生成，属于生成Cl_2的催化剂，B正确。生成1 mol H_2时电路中转移2 mol电子，而阳极除了生成Cl_2外，还有O_2生成，故生成Cl_2的物质的量少于1 mol，C错误。左室原料是H_2O，其导电性弱，加入少量NaOH可电离出自由移动的离子，增强溶液导电性，保证电解顺利进行，D正确。



1 min 速解　西安交通大学——王紫蓬

催化机理图中催化剂与初始反应物同进、又与最终产物同出，中间体先生成后消耗，左侧环中Pt-O*先生成后消耗，为中间体，右侧环中Pt-O*与初始反应物Cl^-同进，与最终产物Cl_2同出，为催化剂，B正确。

3. **B**

思路导引　废水回收钠的工作原理为第一步接通电源 1，

电极	电极反应式
惰性电极 1 上发生氧化反应，为阳极	$2H_2O-4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+4H^+$
辅助电极为阴极	$Na_{1-x}MO_2+xNa^++xe^-=\!=\!=NaMO_2$

Na_2SO_4 稀溶液中钠离子通过阳离子交换膜进入中间室；第二步关闭电源 1，接通电源 2，

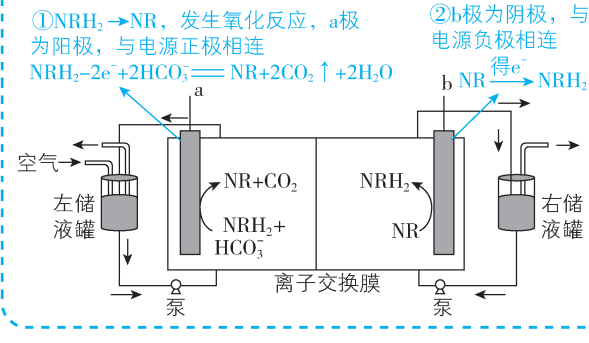
电极	电极反应式
辅助电极为阳极	$NaMO_2-xe^-=\!=\!=Na_{1-x}MO_2+xNa^+$
惰性电极 2 为阴极	$O_2+4e^-+2H_2O=\!=\!=4OH^-$

Na^+ 通过阳离子交换膜由中间室进入产品室，使废水中的 Na^+ 最终以 NaOH 的形式被回收。

【解析】根据分析可知，交换膜 a、b 应选用阳离子交换膜，A 正确；吸附 Na^+ 时，应接通电源 1，$Na_{1-x}MO_2$ 在阴极得到电子发生还原反应并结合 Na^+ 生成 $NaMO_2$，B 错误；脱出 Na^+ 时，$NaMO_2$ 转化为 $Na_{1-x}MO_2$，M 元素化合价升高，发生氧化反应，C 正确；惰性电极 2 为阴极，O_2 在阴极得到电子发生还原反应生成 OH^-，Na^+ 通过阳离子交换膜由中间室进入产品室与 OH^- 结合生成 NaOH，生成 8 g（即 0.2 mol）NaOH 时转移 0.2 mol 电子，惰性电极 1 上发生反应 $2H_2O-4e^-=\!=\!=O_2\uparrow+4H^+$，根据得失电子守恒，生成 O_2 的物质的量为 0.05 mol，标准状况下体积为 $0.05\ mol\times22.4\ L\cdot mol^{-1}=1.12\ L$，D 正确。

4. **D**

题图解读



【解析】a 极是阳极，应接原电池的正极，锌铜原电池中 Zn 是负极，A 错误；b 极为阴极，NR 在阴极得到电子发生还原反应生成 NRH_2，电极反应式为 $NR+2H_2O+2e^-=\!=\!=NRH_2+2OH^-$，B 错误；由 b 极反应式可知，b 极溶液中 OH^- 浓度增大，要保持溶液中电荷守恒，需要将 a 极区的阳离子转移到 b 极区，则装置中离子交换膜为阳离子交换膜，C 错误；由 a 极反应式可知，反应需要 HCO_3^-，则左储液罐发生反应的离子方程式为 $CO_2+OH^-=\!=\!=HCO_3^-$，D 正确。

5. **D**

思路导引　结合题干信息可知，左侧为原电池，右侧为电解池。Zn 失电子发生氧化反应，因此 Zn 电极（b）为负极，a 为正极；电解池中，阳极接原电池正极，发生氧化反应，阴极接原电池负极，发生还原反应，因此 d 为阳极，c 为阴极（B 错误）。

【解析】双极膜解离的 H^+ 向原电池正极(a 极)迁移,OH^- 向原电池负极(b 极)迁移,因此膜 n 允许 OH^- 通过,为阴离子交换膜,A 错误;由关系式:—CH_2OH ~ —COOH ~ $4e^-$,—CHO ~ —COOH ~ $2e^-$,可知生成 1 mol 2,5-呋喃二甲酸共转移 6 mol e^-,正极反应式为 $NO_3^- + 8e^- + 10H^+ = NH_4^+ + 3H_2O$,生成 0.3 mol NH_4^+ 时,转移 2.4 mol 电子,因此理论上生成 2,5-呋喃二甲酸的物质的量为 $\frac{2.4\ mol}{6} = 0.4\ mol$,C 错误;电路中转移 1 mol 电子时,1 mol H_2O 解离生成 1 mol H^+ 和 1 mol OH^-,负极反应式为 $Zn - 2e^- + 4OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$,转移 1 mol 电子时,有 0.5 mol Zn 进入溶液(质量为 0.5×65 g=32.5 g),同时双极膜解离的 1 mol OH^-(17 g)也进入负极区,因此负极区溶液总质量增加(32.5+17) g=49.5 g,D 正确。

6. **C**

思路导引 由装置图可知 b 电极上发生反应:$Cu + 4CH_3CN - e^- = [Cu(CH_3CN)_4]^+$,Cu 作负极(A 正确),a 电极为正极,正极发生反应:$Cu^{2+} + 4CH_3CN + e^- = [Cu(CH_3CN)_4]^+$,则 c 电极为阴极,d 电极为阳极,据此分析解答。

【解析】由以上分析可知甲池负极(b 极)生成阳离子 $[Cu(CH_3CN)_4]^+$,正极(a 极)也生成阳离子 $[Cu(CH_3CN)_4]^+$,阳离子 $[Cu(CH_3CN)_4]^+$ 从正极流出进行热解,故其需从负极区移向正极区,隔膜为阳离子交换膜,B 正确;乙池 c 极为阴极,CO_2 被还原为 CO,C 元素从+4 价降为+2 价,得 $2e^-$,结合 $KHCO_3$ 溶液环境,电极反应式为 $3CO_2 + 2e^- + H_2O = CO + 2HCO_3^-$,C 错误;d 极为阳极,电极反应式为 $2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$,标准状况下生成 1.12 L(0.05 mol) O_2,电路中转移 0.2 mol e^-,甲池 b 极(负极)反应为 $Cu - e^- + 4CH_3CN = [Cu(CH_3CN)_4]^+$,每转移 1 mol e^- 消耗 1 mol Cu,0.2 mol e^- 对应 0.2 mol Cu,则理论上 b 电极质量减少 0.2 mol×64 g·mol^{-1} = 12.8 g,D 正确。

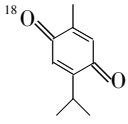
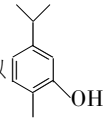
突破点 11　环式化学反应历程(锁定出入物质)

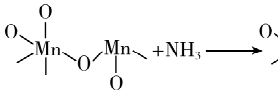
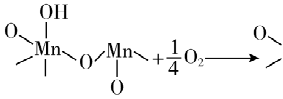
1. **A**

思路导引 由图中反应机理可知,①乙烯与 Pd^{2+} 配位,生成乙烯钯配合物;②水分子进攻配位后的乙烯,生成含羟基的有机钯中间体;③有机钯中间体转化为乙醛,同时生成金属钯和 H^+;④金属钯被 Cu^{2+} 氧化,重新生成 Pd^{2+};⑤Cu^+ 被氧气氧化成 Cu^{2+};总反应为 $2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2CH_3CHO$(A 正确)。

【解析】步骤④中反应为 $Pd + 2Cu^{2+} = Pd^{2+} + 2Cu^+$,$Cu^{2+}$ 为氧化剂,Pd^{2+} 为氧化产物,氧化性:氧化剂>氧化产物,故氧化性:$Cu^{2+} > Pd^{2+}$,B 错误;该过程中存在 C=C 非极性键、O—H 极性键的断裂,C=O 极性键的形成,但无非极性键的形成,C 错误;含钯催化剂可与其他催化剂协同催化乙烯氧化为乙醛的反应,由反应历程图可知除 Pd 外,Cu^{2+} 也起催化作用,D 错误。

2. **B**　【解析】电极 A 上百里酚(TY)合成百里醌(TQ)是加氧

去氢的过程，为氧化反应，A 正确；反应历程中有氢氧键的断裂、苯环的大 π 键被破坏和碳氧双键的形成，没有碳碳双键的断裂，B 错误；用 ^{18}O 标记电解液中的水，^{18}O 进入环上甲基的邻位上（），C 正确；分析可知，以为原料，在经历题图所示的反应历程后仍能得到 TQ，D 正确。

3. C 【解析】氨分子中氮原子上有孤电子对，二氧化锰中锰原子具有空轨道，通过形成配位键使二氧化锰和氨分子相互结合，A 错误；MnO_2 作为反应的催化剂可以加快反应速率，但不改变平衡状态，不能提高平衡转化率，B 错误；从可以看出 Mn 形成的共价键数目发生变化，则其配位数发生变化，过程中 Mn 元素化合价发生改变，C 正确；根据示意图可知，反应物有 NH_3、NO、O_2，产物有 N_2、H_2O，再结合反应物和产物分子前的“系数”可配平总反应方程式：$4NH_3+4NO+O_2 \xlongequal{\text{催化剂}} 4N_2+6H_2O$，D 错误。

识记

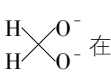
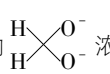
关键点拨 使用催化剂可以改变反应机理，故一般使用催化剂可以降低反应活化能，加快反应速率，但催化剂不能使平衡移动，即平衡时反应物转化率和各物质体积分数均不变。

30 s 速解 南京大学——孙海钰

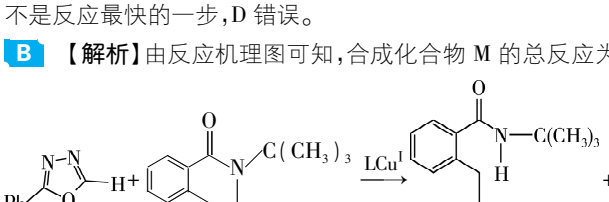
对于 A，氢键用“…”表示，而图中没有，错误。“—”用于表示共价键（配位键算作特殊的共价键，一般用“→”表示，有时也用“—”表示）。

4. B 【解析】反应 ⅱ 中氮元素化合价降低，则铜元素化合价升高，那么 A、B 分别为 Cu^{2+}、Cu^+。二氧化硫只参与反应 ⅰ，故 $v_{总}(SO_2)=v_{ⅰ}(SO_2)$，A 正确；NO_2 参与了反应 ⅱ 和反应 ⅲ，故 $v_{总}(NO_2)\neq v_{ⅱ}(NO_2)$，B 错误；反应 ⅰ 为 SO_2 和 Cu^{2+} 反应生成 $SO_3^-\cdot$ 和 Cu^+，结合得失电子守恒、电荷守恒等，反应的离子方程式为 $SO_2+Cu^{2+}+H_2O=\!=\!=SO_3^-\cdot+Cu^++2H^+$，C 正确；由图可知，$Cu^+$ 在反应 ⅰ 中生成，在反应 ⅱ 中消耗，由题知，反应过程中 Cu^{2+}、Cu^+ 的浓度保持不变，故 $v_{ⅰ}=v_{ⅱ}$，根据题意，反应均为基元反应，则 $k_{ⅰ}c(SO_2)c(Cu^{2+})=k_{ⅱ}c(NO_2)c(Cu^+)$，整理可得 $\dfrac{c(Cu^+)}{c(Cu^{2+})}=\dfrac{k_{ⅰ}c(SO_2)}{k_{ⅱ}c(NO_2)}$，$k_{ⅰ}$ 和 $k_{ⅱ}$ 是常数，$\dfrac{k_{ⅰ}}{k_{ⅱ}}$ 为定值，所以 $\dfrac{c(Cu^+)}{c(Cu^{2+})}$ 正比于 $\dfrac{c(SO_2)}{c(NO_2)}$，D 正确。

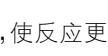
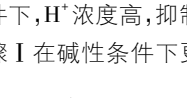
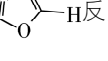
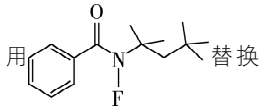
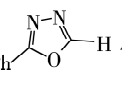
5. D 【解析】根据反应机理图可知反应物为 HCHO，生成物为 $HCOO^-$ 和 H_2，碱性环境，用 OH^- 配平电荷，A 正确；氢分子中的两个氢原子一个来自水分子，一个来自甲醛分子，若将水中的氢用 D 原子标记，得到的氢气产物为 HD，B 正确；


在催化剂上吸附，游离的

浓度减小，促进反应①、②平衡正向移动，C 正确；由 $c(NaOH)$ 与释氢量关系图可知，随着 $c(NaOH)$ 增大，释氢量在增大，说明 OH^- 浓度影响反应速率，即第②步反应影响反应速率，说明其是慢反应，并不是反应最快的一步，D 错误。

6. **B** 【解析】由反应机理图可知，合成化合物 M 的总反应为



HF，则反应过程中有 HF 生成，A 正确；结合步骤Ⅰ的物质转化可知

解离出 H^+，在碱性条件下，OH^- 与 H^+ 反应生成水促进反应Ⅰ正向进行，使反应更容易发生，在酸性条件下，H^+ 浓度高，抑制反应正向进行，反应更难发生，因此，步骤Ⅰ在碱性条件下更容易发生，B 错误；该反应机理为 N 中烃基上的 C—H 键被活化，与

反应生成 M，如果用

替换 N 参与反应，其烷基链上的 C—H 键同样可以被活化，进而与

反应，生成

，C 正确；步骤Ⅱ中 Cu 的化合价由+1 价升高到+2 价，Cu 被氧化，则

被还原，D 正确。

7. **B** 【解析】HI 在反应①中消耗，在反应⑥中重新生成，反应前后 HI 的质量和化学性质不变，属于合成乙酸的催化剂之一，A 正确。该配离子整体带 1 个单位负电荷，Rh 只形成配位键，配体中 3 个 I^- 共带 3 个单位负电荷，CH_3^- 带 1 个单位负电荷，CO 为电中性配体，不带电荷，故 Rh 是+3 价，B 错误。若以 ^{13}CO 为反应物，根据反应④，会形成 Rh—^{13}CO 键，下一次循环中，根据反应③，可能形成 Rh—$^{13}C(=O)CH_3$，因此一段时间后可在产物中检出 $CH_3{}^{13}COOH$，C 正确。羰基中氧的电负性大于碳，使羰基碳带较强正电性，H_2O 中 O 原子显负电性，会进攻正电性的羰基碳发生反应，D 正确。

突破点 12　坡式梯式反应历程（析能垒变化）

1. **D** 【解析】活化能越大，反应速率越慢，步骤Ⅰ的活化能为 E_1 kJ·mol^{-1}，步骤Ⅱ的活化能为 E_3 kJ·mol^{-1}，由图可知 $E_1>E_3$，故反应速率：步骤Ⅰ<步骤Ⅱ，A 正确；步骤Ⅰ中 CH_4 的 C—H 键断裂，H 与 MO^+ 中的 O 形成 O—H 键，涉及氢原子成键变化，步骤Ⅱ中 H 成键无变化，B 正确；CH_2D_2 中 C 连接 2 个 H 和 2 个 D，反应时断裂 1 个 C—H 或 C—D 键：断 C—H

键最终生成 HO—CHD_2，断 C—D 键最终生成 DO—CH_2D，共 2 种氘代甲醇，C 正确；ΔH = 正反应活化能 − 逆反应活化能，ΔH(步骤Ⅰ) = (E_1-E_2) kJ·mol^{-1}，ΔH(步骤Ⅱ) = (E_3-E_4) kJ·mol^{-1}，由盖斯定律可得：$\Delta H = \Delta H$(步骤Ⅰ) + ΔH(步骤Ⅱ) = ($E_1+E_3-E_2-E_4$) kJ·mol^{-1}，D 错误。

2. D 【解析】反应①：$2NO(g) \rightleftharpoons N_2O_2(g)$ $\Delta H_1 = +199.2$ kJ·mol^{-1}，反应②：$N_2O_2(g)+CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+N_2O(g)$ $\Delta H_2 = -513.5$ kJ·mol^{-1}，反应③：$CO_2(g)+N_2O(g)+CO(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)+N_2(g)$ $\Delta H_3 = -360.6$ kJ·mol^{-1}，由盖斯定律可得，总反应 $2NO(g)+2CO(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)+N_2(g)$ 的 $\Delta H = \Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3 = -674.9$ kJ·$mol^{-1} < 0$，正反应为放热反应，升高温度，平衡逆向移动，反应物转化率减小，A 正确、D 错误；对于反应②，$E_{a逆} = [130.0-(-513.5)]$ kJ·mol^{-1} = 643.5 kJ·mol^{-1}，B 正确；总反应速率由活化能最大(反应速率最慢)的基元反应决定，即决速步，反应①②③的活化能分别为 298.4 kJ·mol^{-1}、130.0 kJ·mol^{-1}、248.3 kJ·mol^{-1}，反应①活化能最大，为决速步，C 正确。

30 s 速解 南京大学——孙海钰

注意纵轴表示“相对能量”，且图中表示的是三个独立反应的相对能量变化，需要分别计算焓变结合盖斯定律才能得到总反应焓变，而 D 是直接取最后一个反应对应生成物的相对能量数值进行计算，显然错误。

3. B 【解析】路径 1 的最大活化能[0.76 eV−(−0.16 eV) = 0.92 eV]低于路径 2 的最大活化能[0.73 eV−(−0.72 eV) = 1.45 eV]，反应更易发生，A 正确；路径 2 中活化能最大的步骤为 $HCOO^*+H^* \longrightarrow HCOOH^*$，B 错误；两种路径的总反应均为 $CO_2+H_2 \rightleftharpoons HCOOH$，始态、终态完全相同，总反应焓变相同，C 正确；路径 2 中吸附态 $HCOOH^*$ 的能量(0.64 eV)低于路径 1 中吸附态 $HCOOH^*$ 的能量(1.05 eV)，能量越低越稳定，故路径 2 的吸附态甲酸更稳定，D 正确。

4. B 【解析】由题图可知，使用三种催化剂，反应历程都分 4 步进行，A 正确；关键点 在 In(101)催化反应过程中，$^*CO_2 \rightarrow {}^*OCHO \rightarrow {}^*HCOOH$ 过程涉及 π 键的断裂与形成，B 错误；HCOOH(l)所具有的能量比 CO_2(g)低，能量越低越稳定，C 正确；相同条件下，使用催化剂 In(101)时，生成 $^*OCHO$ 的活化能较低，反应速率较快，且 $^*OCHO$ 转化为 $^*HCOOH$ 的活化能较大，反应速率较慢，$^*OCHO$ 所能达到的最高浓度更大，D 正确。

5. B 【解析】由图可知，反应①的活化能是 79.9 kJ·mol^{-1}，反应②的活化能是 88.7 kJ·mol^{-1}，活化能：反应①<反应②，A 错误。加热使普通分子转化为活化分子，有效碰撞次数增加，故加热的目的是提高反应速率，B 正确。从稳定性角度看，生成的乙醇的能量更低，乙醇是优势产物；从反应速率角度看，生成乙烯的活化能更低，乙烯是优势产物，C 错误。若将溶剂乙醇换成水，主要发生的是取代反应，乙醇的比例会增加，D 错误。

6. C 【解析】IL→IL-CO_2 时断裂 1 个碳氧 π 键，Int1→Int2 易错点 时断裂另一个碳氧 π 键，所以反应过程中 CO_2 两个碳氧 π 键均发生了断裂，A 错误；该反应为放热反应，反应达到平衡

时，升高温度，平衡逆向移动，PC 的浓度减小，B 错误；催化剂为[Inda]时的最大活化能小于催化剂为[2-CNPyr]时的，PC 的生成速率更快，C 正确；催化剂为[2-CNPyr]时，$IL-CO_2+PO\rightarrow Int1$ 活化能最大，为决速步，D 错误。

7. **C** 【解析】CO 转化为甲醇、甲醛的过程中，C 元素化合价降低，即发生还原反应，应发生在电解池的阴极，A 错误；决速步反应的活化能就是各基元反应最大的活化能，即 0.61 eV，B 错误；由题意知，酸性条件下 CO 得电子转化为甲醇，根据电荷守恒、原子守恒可得电极反应式，C 正确；在反应过程中，分子能量升高时需要吸收能量，但由于该反应发生在阴极，因此不会使得电路电势升高，即能量降低并不会释放电能，所以在不考虑其他能量损耗的情况下消耗电能为各反应过程中体系升高的能量之和，即 0.16 eV+0.24 eV+0.33 eV=0.73 eV，D 错误。

突破点 13　速率与平衡多类型图像分析

1. **C**

思路导引 b 点后随着温度升高，CH_3OH 的体积分数逐渐减小，说明平衡逆向移动，正反应 $\Delta H<0$，则 b 点之前反应未达到平衡状态，随着温度升高，反应速率加快，CH_3OH 的体积分数逐渐增大，b 点时 CH_3OH 的体积分数最大，反应达到平衡状态。

【解析】正反应 $\Delta H<0$，由化学方程式可知 $\Delta S<0$，根据 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$ 时反应能自发进行，可知该反应低温自发进行，A 错误；平衡常数只和温度有关，该反应为放热反应，温度越高，平衡常数越小，故 $K_a>K_b>K_c$，B 错误；a、c 两点各组分的浓度分别相同，c 点的温度高于 a 点，则 c 点的反应速率高于 a 点，$v_c(\text{逆})=v_c(\text{正})>v_a(\text{正})$，C 正确；$c$ 点时反应已达到平衡状态，向容器中再充入等物质的量的 CO_2 和 H_2，根据等效平衡，相当于增大原平衡体系的压强，平衡正向移动，再次达到平衡时，CO_2 的体积分数变小，D 错误。

30 s 速解　南京大学——孙海钰

对于同一反应，平衡常数 K 仅与温度有关，只要温度不同 K 值不可能相同，B 中三个 K 值应各不相同，直接排除。

2. **D**

思路导引 **反应①**：浓度从 c_1 mol·L^{-1} 开始单调递减并最终在 t_1 s 时降为 0 的曲线，代表反应物 P 或 Q，这说明该反应在 t_1 s 时完全反应，c_1 mol·L^{-1} 即为 P 或 Q 的起始浓度。

物质 M：结合反应①②知，M 先生成，N 后生成，结合曲线变化可知 X 代表物质 N，则另一曲线代表物质 M(A 正确)。物质 M 浓度从 0 开始增大，在 t_1 s 时刻达到最大值(此时反应①结束，M 不再生成，只消耗)，随后逐渐降低直至不再改变，t_2 s 时反应②已达到平衡，其在 t_1 s 时的峰值浓度为 c_2 mol·L^{-1}，平衡浓度为 c_3 mol·L^{-1}。

物质 N：浓度从 0 开始持续增大，直到 t_2 s 时达到平衡。

【解析】反应①不是可逆反应，P 和 Q 会全部转化为 M，在 t_1 s

时，P 和 Q 恰好完全耗尽，理论上 $c(M)=c_1\ mol\cdot L^{-1}$，但此时体系中 M 的实际浓度为 $c_2\ mol\cdot L^{-1}$，说明有 $(c_1-c_2)\ mol\cdot L^{-1}$ M 已经转化为了 N，因此 t_1 s 时 $c(N)=(c_1-c_2)\ mol\cdot L^{-1}$，则 $v(N)=\frac{c_1-c_2}{t_1}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$，B 正确；反应②反应前后气体分子数不变，是一种物质转化为另一种同分异构体的过程，属于典型的异构化反应，C 正确；在 t_2 s 达到平衡状态时，$c(M)=c_3\ mol\cdot L^{-1}$，根据物料守恒，此时 $c(N)=(c_1-c_3)\ mol\cdot L^{-1}$，故反应②的平衡常数 $K=\frac{c(N)}{c(M)}=\frac{c_1-c_3}{c_3}$，D 错误。

关键点

1 min 速解　南京大学——孙海钰

虽说是部分物质的浓度随时间变化图，但要理解 P、Q 的曲线重合（初始物质的量相同，都作为反应物参加一个反应，且化学计量数相等）。

3. D

思路导引　反应Ⅰ：$C_4H_{10}O(g)\rightleftharpoons C_4H_8(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_1>0$，升高温度平衡正向移动，则 K_p 增大，即 $\lg K_p$ 也增大，而反应Ⅱ：$2C_4H_8(g)\rightleftharpoons C_8H_{16}(g)$　$\Delta H_2<0$，升高温度平衡逆向移动，则 K_p 减小，即 $\lg K_p$ 也减小，故曲线 M 代表反应Ⅱ达到平衡时 $\lg K_p$ 与温度的关系，曲线 N 代表反应Ⅰ达到平衡时 $\lg K_p$ 与温度的关系（A 错误）。

【解析】$2n(C_4H_8)=n(C_8H_{16})$ 并不代表 $n(C_4H_8)$、$n(C_8H_{16})$ 保持不变，故当 $2n(C_4H_8)=n(C_8H_{16})$ 时，不能说明反应Ⅰ、Ⅱ一定达到平衡状态，B 错误；由题干图示信息结合上述分析可知，350 ℃时，反应Ⅱ的 $\lg K_p=0$ 即 $K_p=1$，$\frac{p(C_8H_{16})}{p^2(C_4H_8)}=1$，达到平衡时 $p^2(C_4H_8)=p(C_8H_{16})$，C 错误；350 ℃时，向平衡体系中充入少量水蒸气，此时水蒸气浓度突然增大，导致 $\lg Q_p$ 增大，结合曲线 N 代表反应Ⅰ达到平衡时 $\lg K_p$ 与温度的关系，故此时 $\lg Q_p>\lg K_p$，即反应Ⅰ状态可能对应题图中的甲点，D 正确。

4. D

思路导引　反应Ⅰ为吸热反应，反应Ⅱ为放热反应，升高温度，反应Ⅰ平衡正向移动，反应Ⅱ平衡逆向移动；由题图可知，570 ℃之前，随着温度升高，CO 的体积分数增大，说明以反应Ⅱ为主，570 ℃之后，随着温度升高，CO 的体积分数降低，说明以反应Ⅰ为主。

【解析】由分析可知，570 ℃之后，以反应Ⅰ为主，即温度越高，Fe_3O_4 主要还原产物中铁元素的价态越高，A 错误；对比反应Ⅰ、Ⅱ方程式可知，反应Ⅱ需要消耗更多的 CO，即 CO 越充足，越有利于反应Ⅱ，越有利于生成 Fe，B 错误；两个反应均为气体分子数不变的反应，反应过程中压强始终保持不变，不能作为达到平衡状态的判断依据，C 错误；温度高于 1 040 ℃时，主要发生反应Ⅰ，反应Ⅰ为吸热反应，随着温度升高，平衡正向移动，K 增大，恒温恒容时，气体的浓度之比

关键点

等于对应气体的体积分数之比，1 040 ℃时反应Ⅰ的平衡常数 $K=\frac{c(CO_2)}{c(CO)}=\frac{80\%}{20\%}=4$，则高于 1 040 ℃时，反应Ⅰ的化学平衡常数 $K>4$，D 正确。



1 min 速解　南京大学——孙海钰

带有固体的反应，最好圈出方程式中的所有气体。本题反应中仅存在 CO 和 CO_2 这两种气体，则二者体积分数和为 100%，在温度高于 1 040 ℃时，CO 体积分数小于 20%，CO_2 体积分数大于 80%，则反应Ⅰ的 $K>4$，D 对；这两个反应方程式中 CO 和 CO_2 化学计量数的比值均为 1，反应过程中压强不变，则 C 错。

5. **D**　【解析】未达到平衡前，温度越高，反应速率越快，转化率越高，所以 $T_1<T_2<T_3$，反应Ⅰ的 $\Delta H_1>0$，反应Ⅱ的 $\Delta H_2>0$，反应Ⅰ、Ⅱ均为吸热反应，升高温度，平衡均正向移动，平衡常数均增大，则 $K(T_1)<K(T_2)<K(T_3)$，A 正确；由表格数据可知，升高温度，乙烯选择性降低，说明升高温度对反应Ⅱ更有利，B 正确；反应Ⅰ、Ⅱ均为气体分子数增大的反应，其他条件不变，容器内改为恒压，相对于恒容容器，相当于减小压强，反应Ⅰ、反应Ⅱ平衡均正向移动，乙烷的平衡转化率增大，C 正确；T_2 K 时，乙烷的转化率为 12.0%，可得转化的乙烷的总物质的量为 2 mol×12.0%=0.24 mol，而此温度下乙烯的选择性为 75.0%，则参与反应Ⅰ的乙烷的物质的量为 0.24 mol×75.0%=0.18 mol，参与反应Ⅱ的乙烷的物质的量为 0.24 mol−0.18 mol=0.06 mol，根据热化学方程式可得，生成 CO 的物质的量为 0.06×4 mol+0.18 mol=0.42 mol，则 0~5 min 内，$v(CO)=\frac{0.42\ \text{mol}}{10\ \text{L}\times 5\ \text{min}}=8.4\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$，D 错误。

6. **D**

思路导引　$\Delta H_1<0$，升高温度，反应Ⅰ平衡逆向移动，SO_2 的平衡转化率降低，已知曲线 b 表示 COS 的选择性，所以曲线 a 表示 SO_2 的平衡转化率，则曲线 c 表示 S 的选择性（A 正确）。

【解析】升高温度，S 的选择性增大，反应Ⅱ平衡正向移动，根据勒夏特列原理，反应Ⅱ正向是吸热反应，即 $\Delta H_2>0$，B 正确；设起始 $n(SO_2)=1$ mol，$n(CO)=3$ mol，在 1 400 K 下，SO_2 平衡转化率为 80%，转化的 $n(SO_2)=0.8$ mol，COS 选择性为 50%，则生成 $n(COS)=0.8\ \text{mol}\times50\%=0.4$ mol，反应Ⅱ生成 $n(S)=n'(CO)=0.4$ mol，根据反应Ⅰ可得生成 $n(CO_2)=0.8\ \text{mol}\times2=1.6$ mol，剩余 $n(CO)=3\ \text{mol}-0.8\ \text{mol}\times3+0.4\ \text{mol}=1.0$ mol，对于反应 $SO_2(g)+2CO(g)\rightleftharpoons S(g)+2CO_2(g)$，平衡时 $n(SO_2)=1\ \text{mol}-0.8\ \text{mol}=0.2$ mol，$n(CO)=1.0$ mol，$n(S)=0.4$ mol，$n(CO_2)=1.6$ mol，因为是恒压体系，气体的体积比等于其物质的量之比，设平衡时总体积为 V，平衡常数 $K=\frac{\frac{n(S)}{V}\times\left[\frac{n(CO_2)}{V}\right]^2}{\frac{n(SO_2)}{V}\times\left[\frac{n(CO)}{V}\right]^2}=\frac{0.4\times1.6^2}{0.2\times1.0^2}=5.12$，C 正确；反应Ⅰ、Ⅱ分

别是气体分子数减小和增大的反应，增大压强，反应Ⅰ平衡正向移动，反应Ⅱ平衡逆向移动，COS增多，对反应Ⅰ平衡正向移动不利，此时SO_2的平衡转化率变化趋势不易判断，这时可认为体系中$SO_2(g)$和$CO(g)$同时发生反应Ⅰ和反应Ⅲ：$SO_2(g)+2CO(g)\rightleftharpoons S(g)+2CO_2(g)$，增大压强，反应Ⅰ平衡正向移动导致$SO_2$、CO减少，从而使反应Ⅲ平衡逆向移动，但反应Ⅲ是被动平衡，产生的SO_2不可能抵消掉反应Ⅰ消耗的SO_2，SO_2的平衡转化率增大，D错误。

7. **D** 【解析】曲线②对应反应达到平衡时的总压与曲线①相同，但曲线②达到平衡的时间缩短，说明改变的条件不会影响化学平衡，只改变反应速率，故改变的条件为加入催化剂，因此a点反应速率会大于b、c点，而b点时反应未达到平衡，c点时为平衡态，因此b点的正反应速率大于c点，正反应速率从大到小顺序为$a>b>c$，A、C正确；恒温恒容条件下，初始充入2 mol CO_2和6 mol H_2，共8 mol气体，对应的压强为$8p_0$，而在平衡时气体的总压强为$6p_0$，说明平衡时气体的总物质的量为6 mol，设CO_2转化了$2x$ mol，可列三段式：

	$2CO_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons C_2H_5OH(g)+3H_2O(g)$			
$n_{始}$/mol	2	6	0	0
$n_{转}$/mol	$2x$	$6x$	x	$3x$
$n_{平}$/mol	$2-2x$	$6-6x$	x	$3x$

因此平衡时气体总物质的量为$(8-4x)$ mol=6 mol，因此$x=0.5$，故平衡时，$n(CO_2)=1$ mol，$n(H_2)=3$ mol，$n(C_2H_5OH)=0.5$ mol，$n(H_2O)=1.5$ mol，$K_x=\dfrac{\left[\dfrac{n(C_2H_5OH)}{n_{总}}\right]\cdot\left[\dfrac{n(H_2O)}{n_{总}}\right]^3}{\left[\dfrac{n(CO_2)}{n_{总}}\right]^2\cdot\left[\dfrac{n(H_2)}{n_{总}}\right]^6}=\dfrac{\left(\dfrac{0.5}{6}\right)\left(\dfrac{1.5}{6}\right)^3}{\left(\dfrac{1}{6}\right)^2\left(\dfrac{3}{6}\right)^6}=3$，B正确；由于初始投入的$CO_2$和$H_2$的投料比未改变，并且与二者的化学计量数之比相同，故转化率之比$\dfrac{\alpha(CO_2)}{\alpha(H_2)}$不变，恒为1，D错误。

8. **B**

思路导引 由题可知，实际转化率≤平衡转化率，实际选择性≤平衡选择性，根据250 ℃时图中数据可知，曲线b和曲线a上的点对应左侧纵坐标，所以曲线a表示CO_2平衡转化率，曲线b表示CO_2实际转化率；曲线c、d上的点对应右侧纵坐标，则曲线c表示平衡时CH_3OH选择性、d表示CH_3OH实际选择性。

【解析】反应$CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(l)$，可由反应ⅰ-反应ⅱ得到，根据盖斯定律，该反应的$\Delta H=\Delta H_1-\Delta H_2=-49.5\ kJ\cdot mol^{-1}-(+41.2\ kJ\cdot mol^{-1})=-90.7\ kJ\cdot mol^{-1}$，A正确。由分析可知，250 ℃时$CO_2$的平衡转化率为20%，平衡时甲醇的选择性为50%，已知容器容积$V=2$ L、$n_{初始}(CO_2)=5$ mol、$n_{初始}(H_2)=4$ mol，则平衡时$n_{转}(CO_2)=5\ mol\times20\%=1$ mol，生成的$n(CH_3OH)=50\%\times1$ mol=0.5 mol，所以反应ⅰ消耗：$n_{ⅰ}(H_2)=3\times0.5$ mol=1.5 mol，$n_{ⅰ}(CO_2)=0.5$ mol；反应ⅱ消耗：$n_{ⅱ}(CO_2)=1$ mol−0.5 mol=0.5 mol，$n_{ⅱ}(H_2)=0.5$ mol；反应ⅱ生成$n(CO)=0.5$ mol；平衡时$n(CO_2)=5$ mol−1 mol=4 mol，$n(H_2)=4$ mol−1.5 mol−0.5 mol=2 mol，

反应ⅱ的平衡常数 $K=\frac{c(CO)}{c(CO_2)\cdot c(H_2)}=\frac{\frac{0.5}{2}}{\frac{4}{2}\times\frac{2}{2}}=\frac{1}{8}$，B 错误。250 ℃时实际 CO_2 转化率为 8%，实际甲醇选择性为 40%，则实际生成 $n(CH_3OH)=5\ mol\times8\%\times40\%=0.16\ mol$，平衡时生成 $n(CH_3OH)=5\ mol\times20\%\times50\%=0.5\ mol$，因此延长反应时间达到平衡，最多增加 $0.5\ mol-0.16\ mol=0.34\ mol$，C 正确。$\frac{n(CO)}{n(H_2)}$ 的变化趋势等于 $\frac{c(CO)}{c(H_2)}$ 的，反应ⅱ的 $K=\frac{c(CO)}{c(CO_2)\cdot c(H_2)}$，反应ⅰ的 $K'=\frac{1}{c(CO_2)\cdot c^3(H_2)}$，投料比 $n(CO_2):n(H_2)=5:4$，反应ⅰ、ⅱ的 CO_2、H_2 的化学计量数表明反应过程中消耗 H_2 多、CO_2 少，故加压时 H_2 减小更多，平衡时 $c^3(H_2)$ 更小，温度不变，K' 不变，则 $c(CO_2)$ 更大，$\frac{c(CO)}{c(H_2)}=K\cdot c(CO_2)$，$\frac{c(CO)}{c(H_2)}$ 增大，所以平衡体系中 $\frac{n(CO)}{n(H_2)}$ 增大，D 正确。

9. C

思路导引 较高温度时，反应相同时间，反应分别达到平衡，升高温度，反应Ⅰ正向进行，反应Ⅱ和Ⅲ均逆向进行，随温度升高 CO 的摩尔分数增大、CO_2 的摩尔分数减小；较低温度时，反应未达到平衡，随温度升高，反应速率都加快，H_2 的摩尔分数随温度升高而增大，CH_4 的摩尔分数随温度升高而减小，说明在较低温度时升高温度对反应Ⅰ、Ⅱ反应速率的影响大于对反应Ⅲ反应速率的影响，随温度升高 CO_2 的摩尔分数增大；曲线 X 对应物质的摩尔分数随温度升高先减小后增大，曲线 Y 对应物质的摩尔分数随温度升高先增大后减小，故曲线 Y 表示 CO_2 的摩尔分数随温度的变化，曲线 X 表示 CO 的摩尔分数随温度的变化。

【解析】CO_2 作为生成物，由题图可知，反应相同时间，CO_2 的摩尔分数一直大于 0，说明 CO_2 一直净增，即 1 000 ℃时，二氧化碳的生成速率大于消耗速率，$v_{消耗}(CO_2)<v_{生成}(CO_2)$，A 错误；目标反应=反应Ⅰ-反应Ⅱ，由盖斯定律可知，$\Delta H=\Delta H_1-\Delta H_2=[+131.3-(-41.2)]\ kJ\cdot mol^{-1}=+172.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，B 错误；根据分析可知，X 表示 CO 的摩尔分数随温度的变化，C 正确；反应Ⅱ为反应前后气体分子数不变的反应，反应Ⅰ为气体分子数增大的反应，反应Ⅲ为气体分子数减小的反应，温度不变时，增大反应体系的压强，反应Ⅲ平衡正向移动，H_2 的物质的量减少，反应Ⅰ平衡逆向移动，H_2 的物质的量也减少，故 H_2 的摩尔分数减小，D 错误。

突破点 14　水溶液中粒子浓度关系（三守恒法与定值计算）

1. D **【解析】**假如亚磷酸是二元强酸，$0.005\ mol\cdot L^{-1}$ H_3PO_3 溶液的 pH=2，但亚磷酸是二元弱酸，故 pH>2，A 错误；Na_2HPO_3 是亚磷酸的正盐，HPO_3^{2-} 只发生水解，故溶液显碱性，B 错误；根据 $K_{a2}=\frac{c(H^+)\cdot c(HPO_3^{2-})}{c(H_2PO_3^-)}$，可得 $\frac{c(H_2PO_3^-)}{c(HPO_3^{2-})}=$

$\frac{c(H^+)}{K_{a2}}$，加水稀释时 $c(H^+)$ 减小、K_{a2} 不变，比值减小，C 错误；亚磷酸是二元弱酸，溶液 a 中阴离子只有 OH^-、$H_2PO_3^-$、HPO_3^{2-}，阳离子只有 Na^+、H^+，该式符合电荷守恒规律，D 正确。



1 min 速解　南京大学——孙海钰

对于 C，善用“越稀越电离”，加水即稀释，电离程度增大，该比值应减小。

2. B　【解析】在 Na_2HPO_4 溶液中，HPO_4^{2-} 存在电离：$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$，$K_{a3} = \frac{c(H^+)\cdot c(PO_4^{3-})}{c(HPO_4^{2-})}$，存在水解：$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$　$K_h(HPO_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{6\times10^{-8}} = \frac{1}{6}\times10^{-6} > K_{a3}$，$HPO_4^{2-}$ 的水解程度远大于电离程度，则溶液中 $c(OH^-) \approx c(H_2PO_4^-)$，由于水解本身也是微弱的，溶液中的 $c(HPO_4^{2-}) \approx 1\ mol\cdot L^{-1}$，则 $c(OH^-) \approx \sqrt{K_h(HPO_4^{2-})\times1} = \sqrt{\frac{1}{6}\times10^{-6}}\ mol\cdot L^{-1}$，$pOH = -\lg c(OH^-) \approx -\lg\sqrt{\frac{1}{6}\times10^{-6}} \approx 3.39$，$pH \approx 14 - 3.39 = 10.61$，A 错误；$n(NaOH) = 5\ mmol$，$n(H_3PO_4) = 3\ mmol$，反应后得到含 1 mmol NaH_2PO_4 和 2 mmol Na_2HPO_4 的混合溶液，则 $2c(H_2PO_4^-) \approx c(HPO_4^{2-})$，则 $c(H^+) = \frac{K_{a2}\times c(H_2PO_4^-)}{c(HPO_4^{2-})} \approx \frac{K_{a2}}{2} = 3\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}$，$pH = -\lg c(H^+) = -\lg(3\times10^{-8}) = 8 - \lg 3 \approx 7.52$，B 正确；$K_h(H_2PO_4^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{7\times10^{-3}} = \frac{1}{7}\times10^{-11} < K_{a2}$，$H_2PO_4^-$ 电离程度大于水解程度，NaH_2PO_4 溶液显酸性，水的电离被抑制，由 A 项分析知 HPO_4^{2-} 水解程度大于电离程度，Na_2HPO_4 溶液显碱性，水的电离被促进，故水电离出的 $c(H^+)$：前者小于后者，C 错误；H_3PO_4 以第一步电离为主，$c(H^+) \approx c(H_2PO_4^-) = \sqrt{K_{a1}\times c(H_3PO_4)} = \sqrt{7\times10^{-3}\times\frac{10}{2}}\ mol\cdot L^{-1} \approx \sqrt{35\times10^{-3}}\ mol\cdot L^{-1} = \sqrt{3.5}\times10^{-1}\ mol\cdot L^{-1} \approx 0.187\ mol\cdot L^{-1}$，对于 H_3PO_4 的第二步电离，$c(HPO_4^{2-}) = \frac{c(H_2PO_4^-)\cdot K_{a2}}{c(H^+)} \approx K_{a2} = 6\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}$，第三步电离时 $c(PO_4^{3-}) = \frac{K_{a3}\times c(HPO_4^{2-})}{c(H^+)} = \frac{5\times10^{-13}\times6\times10^{-8}}{0.187}\ mol\cdot L^{-1} \approx 1.6\times10^{-19}\ mol\cdot L^{-1}$，$Q = c^3(Ca^{2+})\cdot c^2(PO_4^{3-}) \approx \left(\frac{2}{2}\right)^3\times(1.6\times10^{-19})^2 = 2.56\times10^{-38} < K_{sp}$，无沉淀生成，D 错误。

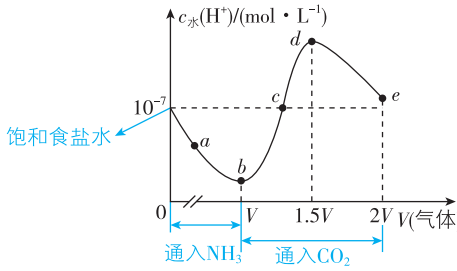
关键点

3. D　【解析】H_2SO_3 溶液中存在电荷守恒：$c(H^+) = c(OH^-) + c(HSO_3^-) + 2c(SO_3^{2-})$，0.4 $mol\cdot L^{-1}$ 新制 H_2SO_3 溶液 pH 约为 1，$K_{a1}\cdot K_{a2} = \frac{c^2(H^+)\cdot c(SO_3^{2-})}{c(H_2SO_3)} = 8.4\times10^{-10}$，$c(H^+) \approx 10^{-1}\ mol\cdot L^{-1}$，则 $\frac{2c(SO_3^{2-})}{c(H_2SO_3)} = 1.68\times10^{-7} < 1$，即 $2c(SO_3^{2-}) < c(H_2SO_3)$，则 $c(H^+) < c(OH^-) + c(HSO_3^-) + c(H_2SO_3)$，A 错误；等体积混合后 $c(H_2SO_3) = 0.2\ mol\cdot L^{-1}$，$c(Ba^{2+}) = 0.2\ mol\cdot L^{-1}$，根据

$K_{a1}\cdot K_{a2}=\dfrac{c^2(H^+)\cdot c(SO_3^{2-})}{c(H_2SO_3)}$，结合实验 1 中 0.4 mol·$L^{-1}$ H_2SO_3 的 pH≈1 及弱酸稀释规律可知 0.2 mol·L^{-1} H_2SO_3 溶液 pH 略大于 1，可计算得混合后 $c(SO_3^{2-})>1.68\times10^{-8}$ mol·L^{-1}，$Q=c(Ba^{2+})\cdot c(SO_3^{2-})>3.36\times10^{-9}>K_{sp}(BaSO_3)$，能生成沉淀，B 错误；$K_h(HSO_3^-)=\dfrac{K_w}{K_{a1}}\approx7.1\times10^{-13}>K_{a2}$，故 HSO_3^- 的电离程度大于水解程度，$NaHSO_3$ 溶液呈酸性，pH<7，C 错误；pH=8 时 $c(H^+)=10^{-8}$ mol·L^{-1}，$K_{a2}=\dfrac{c(H^+)\cdot c(SO_3^{2-})}{c(HSO_3^-)}$，则 $\dfrac{c(SO_3^{2-})}{c(HSO_3^-)}=6$，即 $c(HSO_3^-)=\dfrac{1}{6}c(SO_3^{2-})$，代入电荷守恒式 $c(Na^+)+c(H^+)=2c(SO_3^{2-})+c(HSO_3^-)+c(OH^-)$，可得 $c(Na^+)+c(H^+)=\dfrac{13}{6}c(SO_3^{2-})+c(OH^-)<3c(SO_3^{2-})+c(OH^-)$，D 正确。

4. **C**

题图解读　结合侯氏制碱法原理可知 $V(NH_3)$ 与 $V(CO_2)$ 以 1∶1 参与反应时，$NaHCO_3$ 产量最大。



①$V(NH_3)=0$ 时，溶液为饱和食盐水，$c_{水}(H^+)=10^{-7}$ mol·L^{-1}；

②开始通入 NH_3 至 b 点，当 $V(NH_3)=V$ 时，溶液中溶质：NaCl、$NH_3\cdot H_2O$，抑制 H_2O 电离，$c_{水}(H^+)<10^{-7}$ mol·L^{-1}，b 点时溶液中 NH_3 饱和；

③$b\rightarrow d$，随着 CO_2 的通入，CO_2 与 $NH_3\cdot H_2O$ 反应，H_2O 的电离程度增大，d 点达到最大，此时 $V(NH_3)=2V(CO_2)$，恰好生成 $(NH_4)_2CO_3$；

④$d\rightarrow e$，继续通入 CO_2，CO_2 与 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液反应，H_2O 的电离程度减小，CO_3^{2-} 逐步转化为 HCO_3^-；

⑤e 点时，$V(NH_3)=V(CO_2)$。

【解析】由题图可知，b 点的 $c_{水}(H^+)$ 小于 c 点的 $c_{水}(H^+)$，说明 b 点水的电离程度小于 c 点，A 错误；d 点通入气体总体积为 1.5V，其中 NH_3 体积为 V，CO_2 体积为 0.5V，由原子守恒可知 $n(N)\,:\,n(C)=2\,:\,1$，根据物料守恒得：$c(NH_4^+)+c(NH_3\cdot H_2O)=2[c(HCO_3^-)+c(CO_3^{2-})+c(H_2CO_3)]$，B 错误；$c$ 点溶质成分为 $(NH_4)_2CO_3$、$NH_3\cdot H_2O$ 和 NaCl，$(NH_4)_2CO_3$ 促进 H_2O 电离，$NH_3\cdot H_2O$ 抑制 H_2O 电离，促进与抑制程度相当，所以 c 点 $c_{水}(H^+)=10^{-7}$ mol·L^{-1}，室温下溶液呈碱性，即 $c(H^+)<c(OH^-)$，溶液中存在电荷守恒：$c(NH_4^+)+c(Na^+)+c(H^+)=c(HCO_3^-)+2c(CO_3^{2-})+c(Cl^-)+c(OH^-)$，则 $c(NH_4^+)+c(Na^+)>c(HCO_3^-)+2c(CO_3^{2-})+c(Cl^-)$，此时未析出 $NaHCO_3$，

故 $c(Na^+)=c(Cl^-)$，$c(NH_4^+)>c(HCO_3^-)+2c(CO_3^{2-})$，C 正确；由 d 点到 e 点继续通入 CO_2，溶液中 $c(H^+)$ 增大，故 $\frac{c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)}=\frac{K_{a2}(H_2CO_3)}{c(H^+)}$ 应逐渐减小，D 错误。

5. C 【解析】结合题图可知，氨水吸收 SO_2 生成 $(NH_4)_2SO_3$ 溶液，$(NH_4)_2SO_3$ 溶液吸收 NO_2，将 NO_2 还原为 N_2，自身被氧化为 SO_4^{2-}，最终生成铵盐溶液。反应 $2NH_3\cdot H_2O+H_2SO_3 \rightleftharpoons 2NH_4^+ + SO_3^{2-} + 2H_2O$ 的平衡常数可表示为 $K=\frac{c^2(NH_4^+)\cdot c(SO_3^{2-})}{c^2(NH_3\cdot H_2O)\cdot c(H_2SO_3)}=\frac{c^2(NH_4^+)\cdot c^2(OH^-)}{c^2(NH_3\cdot H_2O)}\times\frac{c^2(H^+)\cdot c(SO_3^{2-})}{c(H_2SO_3)}\times\frac{1}{c^2(H^+)\cdot c^2(OH^-)}=\frac{K_b^2(NH_3\cdot H_2O)\times K_{a1}(H_2SO_3)\times K_{a2}(H_2SO_3)}{K_w^2}=\frac{(2\times10^{-5})^2\times1\times10^{-2}\times6\times10^{-8}}{(1\times10^{-14})^2}=2.4\times10^9$，A 正确；在 $(NH_4)_2SO_3$ 溶液中，存在质子守恒关系：$c(H^+)+c(HSO_3^-)+2c(H_2SO_3)=c(OH^-)+c(NH_3\cdot H_2O)$，B 正确；氨水中通入 SO_2 至 pH=7，此时 $c(H^+)=c(OH^-)$，溶液中存在电荷守恒：$c(NH_4^+)+c(H^+)=2c(SO_3^{2-})+c(HSO_3^-)+c(OH^-)$，则 $c(NH_4^+)=2c(SO_3^{2-})+c(HSO_3^-)$，$c(SO_3^{2-})+c(HSO_3^-)<c(NH_4^+)$，C 错误；$(NH_4)_2SO_3$ 溶液吸收 NO_2 时 NO_2 中 N 的化合价从+4→0，SO_3^{2-} 中 S 的化合价从+4→+6，根据得失电子守恒、电荷守恒、原子守恒配平方程式，D 正确。

关键点

6. C 【解析】反应 $2HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-}+H_2CO_3$ 的平衡常数 $K=\frac{c(H_2CO_3)\cdot c(CO_3^{2-})}{c^2(HCO_3^-)}=\frac{K_{a2}}{K_{a1}}=\frac{4.7\times10^{-11}}{4.5\times10^{-7}}\approx1.04\times10^{-4}$，数量级为 10^{-4}，A 正确；pH=11 时 $c(OH^-)=10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$，$Q=c(Mg^{2+})\cdot c^2(OH^-)=10^{-5}\times(10^{-3})^2=10^{-11}>K_{sp}[Mg(OH)_2]=5.61\times10^{-12}$，有 $Mg(OH)_2$ 沉淀生成，B 正确；pH=9 时，$c(H^+)=10^{-9}\ mol\cdot L^{-1}$，平衡时 CO_3^{2-} 物质的量分数 $=\frac{K_{a1}\cdot K_{a2}}{c^2(H^+)+c(H^+)\cdot K_{a1}+K_{a1}\cdot K_{a2}}$，代入计算可得 CO_3^{2-} 物质的量分数约为 0.045，$c(CO_3^{2-})\approx4.5\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$，$Q=c(Mg^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})=10^{-2}\times4.5\times10^{-3}=4.5\times10^{-5}>K_{sp}(MgCO_3)=6.82\times10^{-6}$，有 $MgCO_3$ 沉淀生成，部分含碳微粒进入沉淀，因此溶液中 $c(CO_3^{2-})+c(HCO_3^-)+c(H_2CO_3)<0.1\ mol\cdot L^{-1}$，C 不正确；反应 $MgCO_3+2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2+CO_3^{2-}$ 的 $K=\frac{c(CO_3^{2-})}{c^2(OH^-)}=\frac{K_{sp}(MgCO_3)}{K_{sp}[Mg(OH)_2]}\approx1.22\times10^6$，所以 pH 较高时 OH^- 浓度大，$MgCO_3$ 易转化为 $Mg(OH)_2$，pH 较低时 $c(H^+)$ 大，消耗 OH^-，平衡逆向移动，$Mg(OH)_2$ 转化为 $MgCO_3$，调节 pH 可实现二者相互转化，D 正确。

7. C

思路导引 Cl_2 与 NaOH 溶液反应制取 NaClO，向所得溶液中加入尿素，发生反应：$CO(NH_2)_2+2NaOH+NaClO=\!=\!= Na_2CO_3+N_2H_4\cdot H_2O+NaCl$，制取水合肼（$N_2H_4\cdot H_2O$），经过系列操作后得到 Na_2CO_3 溶液，向其中通入 SO_2，得到 Na_2SO_3 溶液。

【解析】步骤Ⅰ中当 Cl_2 与 NaOH 恰好完全反应时发生反应 $Cl_2+2NaOH=NaCl+NaClO+H_2O$，若该步骤无副反应发生，则根据钠元素和氯元素守恒，存在 $c(Na^+)=c(Cl^-)+c(ClO^-)+c(HClO)$，但流程明确指出 NaOH 过量，则存在 $c(Na^+)>c(Cl^-)+c(ClO^-)+c(HClO)$，A 错误；步骤Ⅱ为 NaClO 和 $CO(NH_2)_2$ 反应生成 $N_2H_4\cdot H_2O$，该反应的离子方程式为 $CO(NH_2)_2+ClO^-+2OH^-=N_2H_4\cdot H_2O+Cl^-+CO_3^{2-}$，该反应在碱性条件下进行（NaClO 溶液呈碱性且步骤Ⅰ中过量 NaOH 会进入步骤Ⅱ，$N_2H_4\cdot H_2O$ 是二元弱碱），不可能生成 H^+，B 错误；由题干信息可知：$N_2H_4\cdot H_2O$ 是二元弱碱，结合选项不等式可知，$\frac{c(N_2H_6^{2+})\cdot c(OH^-)\cdot c(OH^-)}{c(N_2H_4\cdot H_2O)\cdot c(H^+)\cdot c(OH^-)}=\frac{K_{b1}(N_2H_4\cdot H_2O)\cdot K_{b2}(N_2H_4\cdot H_2O)}{K_w}=\frac{9.55\times10^{-7}\times1.26\times10^{-15}}{10^{-14}}<1$，则 $c(N_2H_6^{2+})\cdot c(OH^-)<c(H^+)\cdot c(N_2H_4\cdot H_2O)$，C 正确；由题干信息可知酸性强弱顺序：$H_2SO_3>H_2CO_3>HSO_3^->HCO_3^-$，则 SO_2 通入 Na_2CO_3 溶液中，先发生反应：①$SO_2+2CO_3^{2-}+H_2O=2HCO_3^-+SO_3^{2-}$，然后发生反应：②$HCO_3^-+SO_2+H_2O=H_2O+CO_2+HSO_3^-$、③$SO_3^{2-}+H_2O+SO_2=2HSO_3^-$，则曲线①代表 CO_3^{2-}（浓度不断减小），曲线②、③可结合反应①中 HCO_3^-、SO_3^{2-} 的化学计量数判断，曲线②代表 HCO_3^-（先升后降），曲线③代表 SO_3^{2-}（先升后降），曲线④代表 HSO_3^-（持续增大，直至饱和），D 错误。

突破点 15　水溶液数形结合（抓交点拐点）

1. C

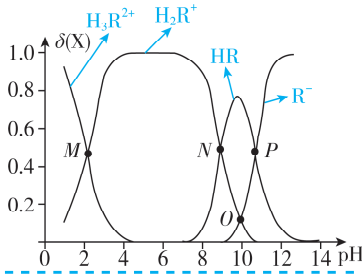
思路导引　盐酸的酸性强于 CH_3COOH，用浓度为 0.020 0 mol·L^{-1} 的 NaOH 标准溶液滴定浓度均为 0.020 0 mol·L^{-1} 的 HCl 和 CH_3COOH 的混合溶液，氢氧化钠先和盐酸反应，$\eta=1.00$ 时盐酸恰好被反应完，此时溶质为 0.010 0 mol·L^{-1} 的 CH_3COOH 和 0.010 0 mol·L^{-1} 的 NaCl 的混合溶液。

【解析】结合分析可知，$\eta=1.00$ 时 a 点为 0.010 0 mol·L^{-1} 的 CH_3COOH 和 0.010 0 mol·L^{-1} 的 NaCl 的混合溶液，pH = 3.38，$K_a(CH_3COOH)=\frac{c(H^+)\cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}\approx\frac{10^{-3.38}\times10^{-3.38}}{0.01}=10^{-4.76}$，故 $K_a(CH_3COOH)$ 的数量级为 10^{-5}，A 错误；a 点溶液为等浓度的 NaCl 和 CH_3COOH 混合溶液，CH_3COOH 的浓度约为 0.01 mol·L^{-1}，CH_3COO^- 的浓度约为 $10^{-3.38}$ mol·L^{-1}，所以 $c(CH_3COOH)>c(CH_3COO^-)$，B 错误；点 b 溶液中含有 NaCl 及等浓度的 CH_3COOH 和 CH_3COONa，且浓度之比为 2∶1∶1，根据物料守恒有 $2c(Na^+)=3c(CH_3COO^-)+3c(CH_3COOH)$，C 正确；$a$ 点为等浓度的 NaCl、CH_3COOH 混合溶液，CH_3COOH 抑制水的电离，b 点溶液中 $c(CH_3COOH):c(CH_3COONa)=1:1$，$CH_3COO^-$ 促进水的电离，则水的电离程度：$a<b$，c 点氢氧化钠与盐酸、醋酸恰好反应完全，溶质为 NaCl、CH_3COONa，溶液中 CH_3COO^- 水

解促进水的电离，d 点溶质为 NaCl、CH_3COONa、NaOH，所以 c 点水的电离程度大于 a、b、d，但 b、d 两点水的电离程度无法判断大小，D 错误。

2. C

题图解读 随 pH 增大，H_3R^{2+} 的分布系数减小、H_2R^+ 的分布系数先增大后减小、HR 的分布系数先增大后减小、R^- 的分布系数增大，如图所示：



【解析】M 点 H_3R^{2+} 和 H_2R^+ 的浓度相等，pH<7，不能由等浓度 HR 和 H_2R^+ 混合得到，A 错误；根据电荷守恒：$c(Cl^-)+c(OH^-)+c(R^-)=2c(H_3R^{2+})+c(H_2R^+)+c(Na^+)+c(H^+)$，$M$ 点：$c(H_3R^{2+})=c(H_2R^+)$，故 $c(Cl^-)+c(OH^-)+c(R^-)=3c(H_2R^+)+c(Na^+)+c(H^+)$，B 错误；$K_2=\dfrac{c(HR)\cdot c(H^+)}{c(H_2R^+)}$、$K_3=\dfrac{c(R^-)\cdot c(H^+)}{c(HR)}$，$c(H_2R^+)=\dfrac{c(HR)\cdot c(H^+)}{K_2}$，$c(R^-)=\dfrac{K_3\cdot c(HR)}{c(H^+)}$，$O$ 点时 $c(H_2R^+)=c(R^-)$，所以 $c^2(H^+)=K_2K_3$，$pH=-\dfrac{\lg K_2+\lg K_3}{2}$，C 正确；$P$ 点时 $c(R^-)=c(HR)$，滴定至 P 点，发生的反应有 $2H_3RCl_2+5NaOH=\!=\!=HR+5H_2O+4NaCl+NaR$，此时溶液呈碱性，$c(OH^-)>c(H^+)$，根据方程式可知：$c(Na^+)>c(Cl^-)>c(OH^-)>c(H^+)$，D 错误。



30 s 速解 天津大学——朱明赫

由分布系数-pH 图普遍规律可知，O 的横坐标为 N、P 两点横坐标和的一半，且 N、P（两曲线交点）横坐标分别为 $-\lg K_2$、$-\lg K_3$，C 正确。

3. C

思路导引 $\lg c(H^+)=-pH$，故 H^+ 对应斜率为 -1、y 轴截距为 0 的曲线（曲线②）；$\lg c(OH^-)=pH-14$，故 OH^- 对应斜率为 1、y 轴截距为 -14 的曲线（曲线④）；随 pH 增大，$c(CH_3COOH)$ 减小，$c(CH_3COO^-)$ 增大，故曲线①对应 $\lg c(CH_3COO^-)$ 与 pH 的关系，曲线③对应 $\lg c(CH_3COOH)$ 与 pH 的关系。

【解析】经 M 点向 pH 所在轴作垂线可知 $c(H^+)=10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$，则 $c(OH^-)=\dfrac{K_w}{c(H^+)}=10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}$，$c(CH_3COO^-)\approx 10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，故 $c(H^+)>c(OH^-)+c(CH_3COO^-)$，A 正确；$N$ 点 CH_3COOH 和 CH_3COO^- 的浓度相等，根据物料守恒，$c(CH_3COOH)+c(CH_3COO^-)=1\times 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$，故 $\lg c(CH_3COOH)=\lg c(CH_3COO^-)=\lg\dfrac{10^{-2}}{2}=-2.3$，$c(H^+)=$

$\frac{K_a(CH_3COOH)\cdot c(CH_3COOH)}{c(CH_3COO^-)}=K_a(CH_3COOH)=10^{-4.74}$ mol·L^{-1}，pH=4.74，B正确；lg $c(OH^-)$=pH−14，曲线④在y轴上截距为−14，C错误；O点CH_3COO^-和OH^-浓度相等，根据CH_3COO^-水解平衡常数$K_h=\frac{c(OH^-)\cdot c(CH_3COOH)}{c(CH_3COO^-)}=\frac{K_w}{K_a(CH_3COOH)}$，则有$c(CH_3COOH)=\frac{K_w}{K_a(CH_3COOH)}=10^{-9.26}$ mol·L^{-1}，D正确。

4. **B** 【解析】用NaOH溶液滴定HA溶液的过程中会发生反应：NaOH+HA═══NaA+H_2O，HA不断减少，NaA不断增多，则曲线a、b分别表示HA、A^-的分布分数曲线。m点加入10 mL NaOH溶液，溶液中的溶质为等物质的量的NaA和HA，此时溶液pH小于7，即$c(H^+)>c(OH^-)$，说明A^-的水解程度小于HA的电离程度，则$c(A^-)>c(Na^+)>c(HA)$，A错误；由图可知，曲线a、b的交点x表示HA和A^-的分布分数相同，即溶液中$c(HA)=c(A^-)$，此时pH=5.2，$c(H^+)=10^{-5.2}$ mol·L^{-1}，则$K_a=\frac{c(A^-)\cdot c(H^+)}{c(HA)}=c(H^+)=10^{-5.2}$，0.1 mol·$L^{-1}$ HA溶液的$c(H^+)\approx\sqrt{K_a\cdot c(HA)}=\sqrt{10^{-5.2}\times0.1}$ mol·$L^{-1}=10^{-3.1}$ mol·L^{-1}，则pH约为3.1，B正确；p点加入15 mL NaOH溶液，存在电荷守恒：$c(Na^+)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)$，根据原子守恒，含Na和A的粒子总的浓度之比是3∶4，故得到元素守恒：$4c(Na^+)=3c(A^-)+3c(HA)$，结合两式可得：$4c(H^+)+3c(HA)=4c(OH^-)+c(A^-)$，C错误；$q$点是NaOH和HA恰好完全反应的点，此时溶液中溶质为NaA，A^-的水解促进水的电离，水的电离程度最大，D错误。

5. **C** 【解析】由图中曲线Ⅰ、Ⅱ可分别计算出对应的酸的电离平衡常数，$K_Ⅰ=10^{-9.2}$、$K_Ⅱ=10^{-3.2}$，已知酸性：HA>HB，故曲线Ⅱ表示$-\lg\frac{c(A^-)}{c(HA)}$随溶液pH的变化情况，A正确；根据电荷守恒可知，通入HCl的NaB溶液中存在$c(B^-)+c(Cl^-)+c(OH^-)=c(Na^+)+c(H^+)$，pH=7时，$c(OH^-)=c(H^+)$，故$c(B^-)+c(Cl^-)=c(Na^+)$，B正确；“越弱越水解”，未通入HCl时，两溶液的pH相等，故$c(NaA)>c(NaB)$，NaA溶液中存在$c(A^-)+c(OH^-)=c(Na^+)+c(H^+)$，NaB溶液中存在$c(B^-)+c(OH^-)=c(Na^+)+c(H^+)$，NaA溶液中的$c(Na^+)+c(H^+)$大于NaB溶液中的$c(Na^+)+c(H^+)$，故$c(A^-)+c(OH^-)>c(B^-)+c(OH^-)$，C错误；由A项分析得出$K_a(HA)=10^{-3.2}$，$M$点时将$c(H^+)=10^{-5}$ mol·L^{-1}代入$\frac{c(A^-)\cdot c(H^+)}{c(HA)}=10^{-3.2}$，可得$\frac{c(A^-)}{c(HA)}=10^{1.8}$，$-\lg10^{1.8}=-1.8$，D正确。

关键点

6. **B**

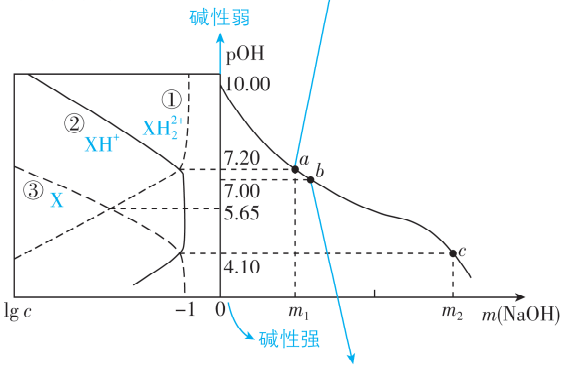
思路导引 1.0 mol·L^{-1} NaHA溶液中$\delta(HA^-)$最大，则曲线n为$\delta(HA^-)$的变化曲线，稀释过程中，随着水的加入，$c(Na^+)$减小，$pc(Na^+)$增大，因存在电离平衡$HA^-\rightleftharpoons H^++A^{2-}$和水解平衡$HA^-+H_2O\rightleftharpoons OH^-+H_2A$，$HA^-$的电离常数大于水解常数$K_h=\frac{K_w}{K_{a1}}$，$\delta(A^{2-})$随稀释逐渐增大，故曲线m为$\delta(A^{2-})$的变化曲线，曲线p为$\delta(H_2A)$的变化曲线（A正确）。

【解析】a 点，$pc(Na^+)=1.0$，则 $c(Na^+)=0.1\ mol\cdot L^{-1}$，$\delta(HA^-)=0.70$，$\delta(H_2A)=\delta(A^{2-})=0.15$，$K_{a2}=\dfrac{c(A^{2-})c(H^+)}{c(HA^-)}=10^{-4.37}$，$c(H^+)=\dfrac{0.70}{0.15}\times10^{-4.37}\ mol\cdot L^{-1}$，$pH\neq4.37$，B 错误；$b$ 点，$\delta(H_2A)=\delta(A^{2-})=0.15$，即 $c(H_2A)=c(A^{2-})$，根据物料守恒有 $c(A^{2-})+c(H_2A)+c(HA^-)=c(Na^+)$，故 $2c(H_2A)+c(HA^-)=c(Na^+)$，C 正确；c 点：$\delta(HA^-)=\delta(A^{2-})$，即 $c(HA^-)=c(A^{2-})$，根据电荷守恒有 $c(Na^+)+c(H^+)=2c(A^{2-})+c(HA^-)+c(OH^-)$，故 $c(Na^+)+c(H^+)=3c(HA^-)+c(OH^-)$，D 正确。

7. C

题图解读 由于 $pOH=-\lg c(OH^-)$，因此溶液碱性越强，pOH 越小，根据 XH_2Cl_2 的起始浓度为 $0.1\ mol\cdot L^{-1}$ 可知，溶液中含 X 微粒总浓度为 $0.1\ mol\cdot L^{-1}$，因此图像左侧横坐标从左至右微粒浓度逐渐增大，X 在水中发生电离的方程式依次为 $X+H_2O\rightleftharpoons XH^++OH^-$、$XH^++H_2O\rightleftharpoons XH_2^{2+}+OH^-$，因此向 XH_2Cl_2 中加入 NaOH 固体过程中，随 NaOH 的加入，$c(XH_2^{2+})$ 逐渐减小，$c(XH^+)$ 先增大后减小，$c(X)$ 逐渐增大，由此可知①代表 XH_2^{2+}，②表示 XH^+，③表示 X。

a点：pOH=7.20，$c(H^+)>c(OH^-)$；$c(XH_2^{2+})=c(XH^+)$，溶液中存在电荷守恒：$2c(XH_2^{2+})+c(XH^+)+c(H^+)+c(Na^+)=c(Cl^-)+c(OH^-)$，即 $3c(XH_2^{2+})+c(Na^+)<c(Cl^-)$，B错误



b点：pOH=7.00，$c(H^+)=c(OH^-)$，溶液中存在电荷守恒：$c(Na^+)+2c(XH_2^{2+})+c(XH^+)=c(Cl^-)$①，物料守恒：$c(Cl^-)=2c(XH_2^{2+})+2c(XH^+)+2c(X)$②，①②联立消去$c(Cl^-)$可得$c(Na^+)=c(XH^+)+2c(X)$，C正确

【解析】乙二胺的第一步电离平衡为 $X+H_2O\rightleftharpoons XH^++OH^-$，$K_{b1}=\dfrac{c(XH^+)\cdot c(OH^-)}{c(X)}$，电离平衡常数只受温度的影响，利用 c 点数据进行计算，c 点时，$c(X)=c(XH^+)$，$c(OH^-)=10^{-4.10}\ mol\cdot L^{-1}$，则 $K_{b1}=c(OH^-)=10^{-4.10}$，即数量级为 10^{-5}，A 错误；根据图像可知，c 点时 $n(XH^+)=n(X)$，若 c 点时加入 NaOH 的质量为 0.08 g（即 2×10^{-3} mol），初始 $n(XH_2^{2+})=0.02\ L\times0.1\ mol\cdot L^{-1}=0.002\ mol$，NaOH 与 XH_2^{2+} 以物质的量之比为 1∶1 反应，根据反应 $XH_2^{2+}+OH^-=\!=\!=XH^++H_2O$ 可知恰好生成 XH^+，XH^+ 存在微弱电离和水解，$n(XH^+)\neq n(X)$，矛盾，D 错误。

8. D

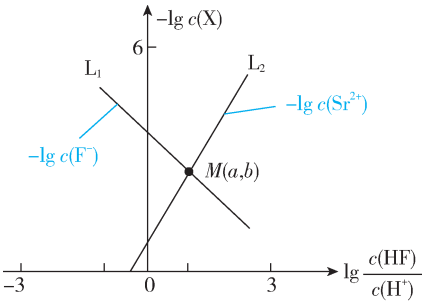
思路导引 由题意可知，因为含 A 粒子的分布系数随溶液 pH 的变化而变化，说明 HA 为弱酸，溶液中 A^- 会水解，则曲线④代表 A^- 的分布系数，曲线③代表 HA 的分布系数，随着溶液的 pH 增大，溶液中 $c(OH^-)$ 增大，使 A^- 水解平衡逆向移动，$c(A^-)$ 增大，$K_{sp}(MA_2)=c(M^{2+})c^2(A^-)$，此时该溶液体系中 $c(M^{2+})$ 减小，$pc(M^{2+})$ 增大，则曲线②代表含 MA_2 的溶液中 $pc(M^{2+})$ 的变化，曲线①代表含 MB 的溶液中 $pc(M^{2+})$ 的变化。

【解析】由分析可知，A 正确；由图可知，当 pH=3 时，溶液中 $c(A^-)=c(HA)$，$c(OH^-)=\frac{K_w}{c(H^+)}=\frac{10^{-14}}{10^{-3}}\ mol\cdot L^{-1}=10^{-11}\ mol\cdot L^{-1}$，$A^-+H_2O\rightleftharpoons HA+OH^-$ 的平衡常数 $K=\frac{c(HA)c(OH^-)}{c(A^-)}=c(OH^-)=10^{-11}$，B 正确；由图可知，当 pH=10 时，MB(s) 的饱和溶液中 $pc(M^{2+})=5$，则 $c(M^{2+})=10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，且其不随溶液 pH 的变化而变化，说明 H_2B 为强酸，在溶液中没有 B^{2-} 的水解，则 $K_{sp}(MB)=c(M^{2+})c(B^{2-})=(10^{-5})^2=10^{-10}$，C 正确；$MA_2$ 饱和溶液中存在物料守恒：$2c(M^{2+})=c(A^-)+c(HA)$，则 $c(M^{2+})=\frac{1}{2}[c(A^-)+c(HA)]$，由 $K_a(HA)=\frac{c(H^+)c(A^-)}{c(HA)}$ 可知，$K_{sp}(MA_2)=c(M^{2+})c^2(A^-)=\frac{1}{2}[c(A^-)+c(HA)]c^2(A^-)=\frac{1}{2}c^3(A^-)+\frac{1}{2}c^2(A^-)c(HA)$，等式两边同时除以 $c^3(A^-)$ 可得 $\frac{K_{sp}(MA_2)}{c^3(A^-)}=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\times\frac{c(HA)}{c(A^-)}$（①），①式等式两边同时除以 $K_{sp}(MA_2)$ 并代入 $K_a(HA)$ 表达式，解得：$\frac{1}{c^3(A^-)}=\frac{1}{2K_{sp}(MA_2)}+\frac{1}{2}\times\frac{c(H^+)}{K_a(HA)K_{sp}(MA_2)}$，D 错误。

突破点 16　水溶液中的复合体系（锁定粒子间关系）

1. D

题图解读 SrF_2 悬浊液存在沉淀溶解平衡：$SrF_2(s)\rightleftharpoons Sr^{2+}(aq)+2F^-(aq)$，用 HCl 调节溶液 pH，溶液存在平衡：$H^++F^-\rightleftharpoons HF$；随着 $\lg\frac{c(HF)}{c(H^+)}$ 的增大，$H^++F^-\rightleftharpoons HF$ 平衡逆向移动，F^- 浓度增大，沉淀溶解平衡逆向移动，$c(Sr^{2+})$ 减小，则 $-\lg c(Sr^{2+})$ 增大（A 错误），对应曲线 L_2，则 L_1 代表 $-\lg c(F^-)$ 随着 $\lg\frac{c(HF)}{c(H^+)}$ 的变化曲线。



【解析】随 HCl 量的增加，平衡 $H^++F^-\rightleftharpoons HF$ 正向移动，

$c(F^-)$减小，沉淀溶解平衡 $SrF_2(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq)+2F^-(aq)$ 正向移动，B 错误；$K_{sp}(SrF_2)=c(Sr^{2+})\cdot c^2(F^-)$，$M$ 点时 $c(F^-)=c(Sr^{2+})=\sqrt[3]{K_{sp}(SrF_2)}$ mol·L^{-1} $=10^{-2.9}$ mol·L^{-1}，$b=2.9$，C 错误；由电荷守恒得 $2c(Sr^{2+})+c(H^+)=c(Cl^-)+c(OH^-)+c(F^-)$，再根据元素守恒：$2c(Sr^{2+})=c(F^-)+c(HF)$，整理得到 $c(HF)+c(H^+)=c(Cl^-)+c(OH^-)$，当 $\lg\dfrac{c(HF)}{c(H^+)}=1$ 时，$c(HF)=10c(H^+)$，则 $11c(H^+)=c(Cl^-)+c(OH^-)$，D 正确。

2. D

思路导引 在该溶液中存在如下电离平衡：$H_2A \rightleftharpoons HA^-+H^+$　K_{a1}，$HA^- \rightleftharpoons A^{2-}+H^+$　K_{a2}，根据 $pOH=-\lg c(OH^-)$ 可知，pOH 越大，$c(OH^-)$ 越小，$c(H^+)$ 越大，上述电离程度越小，溶液中含 A 微粒的变化为 $A^{2-}\rightarrow HA^-\rightarrow H_2A$，所以曲线Ⅰ表示 A^{2-} 的物质的量分数，曲线Ⅱ表示 HA^- 的物质的量分数，曲线Ⅲ表示 H_2A 的物质的量分数，A 错误。曲线Ⅰ和曲线Ⅱ的交点处 pOH=3.5，即 $c(OH^-)=10^{-3.5}$ mol·L^{-1}，$c(A^{2-})=c(HA^-)$，所以 $K_{a2}=\dfrac{c(A^{2-})c(H^+)}{c(HA^-)}=c(H^+)=10^{-10.5}$，曲线Ⅱ和曲线Ⅲ的交点处 pOH=7.5，即 $c(OH^-)=10^{-7.5}$ mol·L^{-1}，$c(H_2A)=c(HA^-)$，所以 $K_{a1}=\dfrac{c(HA^-)c(H^+)}{c(H_2A)}=c(H^+)=10^{-6.5}$，$pM=-\lg c(M^{2+})$，pM 越大，$c(M^{2+})$ 越小，对于 $M(OH)_2$，$K_{sp}=c(M^{2+})\cdot c^2(OH^-)$，$pK_{sp}=pM+2pOH$，即 $pM=-2pOH+pK_{sp}$，Ⅳ为直线，故Ⅳ为 $M(OH)_2$ 的 pM 变化，Ⅴ为 MA 的 pM 变化。

【解析】由分析可知，HA^- 的电离常数 $K_{a2}=10^{-10.5}$，HA^- 的水解常数 $K_h=\dfrac{K_w}{K_{a1}}=\dfrac{10^{-14}}{10^{-6.5}}=10^{-7.5}>K_{a2}$，说明 HA^- 水解程度大于电离程度，水解生成的 H_2A 更多，故 $c(H_2A)>c(A^{2-})$，B 错误。由分析可知曲线Ⅴ为 MA 的 pM 变化，曲线Ⅴ上的点满足 $c(M^{2+})\cdot c(A^{2-})=K_{sp}(MA)$，C 错误。对于 MA 的溶解平衡，$a$ 点 pM 小于曲线Ⅴ的 pM，说明 $c(M^{2+})$ 大于平衡浓度，$Q=c(M^{2+})c(A^{2-})>K_{sp}(MA)$，能生成 MA 沉淀；对于 $M(OH)_2$ 的溶解平衡，a 点 pM 大于曲线Ⅳ的 pM，说明 $c(M^{2+})$ 小于平衡浓度，$Q=c(M^{2+})c^2(OH^-)<K_{sp}[M(OH)_2]$，不能生成 $M(OH)_2$ 沉淀，D 正确。

3. D

思路导引 由题意可知，当加入少量氨水时，先发生反应①：$Ag^++NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+$　$K_1=\dfrac{c\{[Ag(NH_3)]^+\}}{c(Ag^+)c(NH_3)}$，继续加入氨水，发生反应②：$[Ag(NH_3)]^++NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$　$K_2=\dfrac{c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}}{c\{[Ag(NH_3)]^+\}c(NH_3)}$，反应①+②为 $Ag^++2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$　$K_3=\dfrac{c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}}{c(Ag^+)\cdot c^2(NH_3)}=$

$K_1 \cdot K_2$，分别对平衡常数 K_1、K_3 表达式取对数，整理得 $\lg \frac{c(Ag^+)}{c\{[Ag(NH_3)]^+\}} = -\lg c(NH_3) - \lg K_1$，$\lg \frac{c(Ag^+)}{c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}} = -2\lg c(NH_3) - \lg K_3$，结合 L_1、L_2 斜率可知 L_1 表示 $\lg \frac{c(Ag^+)}{c\{[Ag(NH_3)]^+\}}$ 随 $\lg c(NH_3)$ 的变化关系，L_2 表示 $\lg \frac{c(Ag^+)}{c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}}$ 随 $\lg c(NH_3)$ 的变化关系。$c(Ag^+)$ 随着 NH_3 的增多而减少，则 $c(Cl^-)$ 随着 NH_3 的增多而增大，故图中点 $(-3.7, -6.6)$ 对应的曲线表示 $\lg c(Ag^+)$ 随 $\lg c(NH_3)$ 的变化关系，点 $(-3.7, x)$ 对应的曲线表示 $\lg c(Cl^-)$ 随 $\lg c(NH_3)$ 的变化关系。

【解析】 由题意可知，点 $(-3.7, x)$ 对应的 $c(Ag^+) = 10^{-6.6}$ mol·L^{-1}，由 $K_{sp}(AgCl) = c(Ag^+)c(Cl^-) = (10^{-4.85})^2 = 10^{-9.7}$ 得，$c(Cl^-) = \frac{K_{sp}(AgCl)}{c(Ag^+)} = \frac{10^{-9.7}}{10^{-6.6}}$ mol·L^{-1} $= 10^{-3.1}$ mol·L^{-1}，则 $x = -3.1$，A 正确；由分析可知，B 正确；由图可知，当 $\lg c(NH_3) = -3.7$ 时，$\lg \frac{c(Ag^+)}{c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}} = -0.4$，$c(Ag^+) = 10^{-6.6}$ mol·L^{-1}，则 $c\{[Ag(NH_3)_2]^+\} = 10^{-6.2}$ mol·L^{-1}，则该反应的平衡常数 $K = \frac{c\{[Ag(NH_3)_2]^+\} \times c(Cl^-)}{c^2(NH_3)} = \frac{10^{-6.2} \times 10^{-3.1}}{(10^{-3.7})^2} = 10^{-1.9}$，C 正确；根据 C 项中反应的平衡常数表达式可知，当 $c(NH_3) = 100c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}$ 时，$c(Cl^-) = 10^{0.1}c(NH_3)$（④），根据物料守恒有 $c(Ag^+) + c\{[Ag(NH_3)_2]^+\} + c\{[Ag(NH_3)]^+\} = c(Cl^-)$（⑤），由④⑤两式可得 $c(Ag^+) + c\{[Ag(NH_3)_2]^+\} + c\{[Ag(NH_3)]^+\} = 10^{0.1}c(NH_3)$，整理可得 $(10^{0.1} - 0.01)c(NH_3) = c\{[Ag(NH_3)]^+\} + c(Ag^+)$，D 错误。

4. **D**

思路导引　突破点 1：根据反应 $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$ 可知，从左往右 $\lg c(Cl^-)$ 增大，则 $\lg c(Ag^+)$ 减小，得线①为 $\lg c(Ag^+)$ 随 $\lg c(Cl^-)$ 变化情况。

突破点 2：由反应 $AgCl + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$ 可得 $K_2 = \frac{c([AgCl_2]^-)}{c(Cl^-)}$，$\lg K_2 = \lg c([AgCl_2]^-) - \lg c(Cl^-)$，$\lg c([AgCl_2]^-) = \lg c(Cl^-) + \lg K_2$，直线斜率为 1；由反应 $AgCl + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$，$[AgCl_2]^- + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_3]^{2-}$ 相加可得：$AgCl + 2Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_3]^{2-}$，有 $K = \frac{c([AgCl_3]^{2-})}{c^2(Cl^-)}$，$\lg K = \lg c([AgCl_3]^{2-}) - 2\lg c(Cl^-)$，$\lg c([AgCl_3]^{2-}) = 2\lg c(Cl^-) + \lg K$，直线斜率为 2；由反应 $AgCl + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$，$[AgCl_2]^- + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_3]^{2-}$，$[AgCl_3]^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons 2Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_3]^{2-}$，有 $K = \frac{c([AgCl_3]^{2-})}{c^2(Cl^-)}$，$\lg K = \lg c([AgCl_3]^{2-}) - 2\lg c(Cl^-)$，$\lg c([AgCl_3]^{2-}) = 2\lg c(Cl^-) + \lg K$，直线斜率为 2；由反应 $AgCl + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$，$[AgCl_2]^- + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_3]^{2-}$，$[AgCl_3]^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_4]^{3-}$ 相加可得：$AgCl + 3Cl^- \rightleftharpoons$

$[AgCl_4]^{3-}$，有 $K=\frac{c([AgCl_4]^{3-})}{c^3(Cl^-)}$，$\lg K=\lg c([AgCl_4]^{3-})-3\lg c(Cl^-)$，$\lg c([AgCl_4]^{3-})=3\lg c(Cl^-)+\lg K$，直线斜率为3，结合题图可知，斜率：②<③<④，因此线②表示 $\lg c([AgCl_2]^-)$ 随 $\lg c(Cl^-)$ 变化情况，线③表示 $\lg c([AgCl_3]^{2-})$ 随 $\lg c(Cl^-)$ 变化情况（A正确），线④表示 $\lg c([AgCl_4]^{3-})$ 随 $\lg c(Cl^-)$ 变化情况。

【解析】$\frac{c([AgCl_4]^{3-})}{c(Ag^+)\cdot c^4(Cl^-)}$ 是反应 $Ag^++4Cl^-\rightleftharpoons[AgCl_4]^{3-}$ 的平衡常数，温度不变，$\frac{c([AgCl_4]^{3-})}{c(Ag^+)\cdot c^4(Cl^-)}$ 保持不变，B正确；M 点是线③、线④的交点，说明此时 $\lg c([AgCl_4]^{3-})=\lg c([AgCl_3]^{2-})$，$K_4=\frac{c([AgCl_4]^{3-})}{c([AgCl_3]^{2-})c(Cl^-)}=\frac{1}{c(Cl^-)}$，$M$ 点的横坐标为 a，可知 $\lg c(Cl^-)=a$，$K_4=\frac{1}{c(Cl^-)}=10^{-a}$，$N$ 点是线②、线④的交点，说明此时 $\lg c([AgCl_4]^{3-})=\lg c([AgCl_2]^-)$，根据 $[AgCl_2]^-+Cl^-\rightleftharpoons[AgCl_3]^{2-}$，$[AgCl_3]^{2-}+Cl^-\rightleftharpoons[AgCl_4]^{3-}$ 相加可得：$[AgCl_2]^-+2Cl^-\rightleftharpoons[AgCl_4]^{3-}$，此时存在 $K=K_3\times K_4=\frac{c([AgCl_4]^{3-})}{c([AgCl_2]^-)c^2(Cl^-)}=\frac{1}{c^2(Cl^-)}$，$N$ 点的横坐标为 c，$\lg c(Cl^-)=c$，$K=\frac{1}{c^2(Cl^-)}=10^{-2c}$，结合 $K_4=10^{-a}$，有 $K_3=\frac{K}{K_4}=\frac{10^{-2c}}{10^{-a}}=10^{a-2c}$，$P$ 点是线②、线③的交点，说明此时 $\lg c([AgCl_3]^{2-})=\lg c([AgCl_2]^-)$，$K_3=\frac{c([AgCl_3]^{2-})}{c([AgCl_2]^-)c(Cl^-)}=\frac{1}{c(Cl^-)}$，$\lg K_3=\lg\frac{1}{c(Cl^-)}=-\lg c(Cl^-)$，$\lg c(Cl^-)=-\lg K_3=2c-a$，$P$ 点的横坐标为 $2c-a$，C正确；M 点是线③、线④的交点，说明此时 $\lg c([AgCl_3]^{2-})=\lg c([AgCl_4]^{3-})$，则 $c(Ag^+)+c(H^+)=c(Cl^-)+c(OH^-)+c([AgCl_2]^-)+5c([AgCl_3]^{2-})$ 相当于是 $c(Ag^+)+c(H^+)=c(Cl^-)+c(OH^-)+c([AgCl_2]^-)+2c([AgCl_3]^{2-})+3c([AgCl_4]^{3-})$，看似是电荷守恒，但是观察横坐标从左往右 $\lg c(Cl^-)$ 在增大，说明氯离子的浓度在增大，根据题干 pH=7，可知体系中加入的氯离子的来源不可以是盐酸，只能是不影响溶液 pH 的物质，如 NaCl，因此 $c(Ag^+)+c(H^+)<c(Cl^-)+c(OH^-)+c([AgCl_2]^-)+5c([AgCl_3]^{2-})$，D错误。

5. **D** 【解析】MA 悬浊液中存在溶解平衡 $MA(s)\rightleftharpoons M^{2+}(aq)+A^{2-}(aq)$，通入 HCl 气体，$A^{2-}$ 与 H^+ 反应生成 HA^- 和 H_2A，随着 pH 减小，$c(H^+)$ 增大，$c(A^{2-})$ 减小，$-\lg c(A^{2-})$ 增大，$c(HA^-)$ 先增大后减小，$-\lg c(HA^-)$ 先减小后增大，$c(H_2A)$ 增大，$-\lg c(H_2A)$ 减小，M^{2+} 不水解，$c(M^{2+})$ 增大，$-\lg c(M^{2+})$ 减小，所以曲线Ⅱ表示 $-\lg c(H_2A)$，曲线Ⅲ表示 $-\lg c(HA^-)$，曲线Ⅰ表示 $-\lg c(A^{2-})$，曲线Ⅳ表示 $-\lg c(M^{2+})$，A错误；由图可知 pH 较大时，$c(A^{2-})=c(M^{2+})=10^{-5.15}\ mol\cdot L^{-1}$，$K_{sp}(MA)=c(M^{2+})\times c(A^{2-})=10^{-5.15}\times10^{-5.15}=10^{-10.3}$，B错误；溶液中存在电荷守恒：$2c(M^{2+})+c(H^+)=2c(A^{2-})+c(HA^-)+c(OH^-)+c(Cl^-)$（①）、物料守恒：$c(M^{2+})=c(A^{2-})+$

$c(HA^-)+c(H_2A)$（②），①-②得：$c(M^{2+})+c(H^+)+c(H_2A)=c(A^{2-})+c(Cl^-)+c(OH^-)$，$b$ 点时 $c(A^{2-})=c(H_2A)$、$c(H^+)>c(OH^-)$，故 $c(Cl^-)>c(M^{2+})$，C 错误；当 pH = 3.27 时，$c(HA^-)=c(H_2A)$，H_2A 的 $K_{a1}=\dfrac{c(HA^-)\times c(H^+)}{c(H_2A)}=c(H^+)=10^{-3.27}$，当 pH = 6.27 时，$c(HA^-)=c(A^{2-})$，$H_2A$ 的 $K_{a2}=\dfrac{c(A^{2-})\times c(H^+)}{c(HA^-)}=c(H^+)=10^{-6.27}$，$b$ 点 $c(H_2A)=c(A^{2-})$，根据电离常数 $K_{a1}K_{a2}=\dfrac{c(A^{2-})\times c^2(H^+)}{c(H_2A)}=10^{-3.27}\times10^{-6.27}=10^{-9.54}$ 可知此时 $c(H^+)=10^{-4.77}\ mol\cdot L^{-1}$，pH=4.77，D 正确。