

## 大题专练 4 化学实验综合

### 刷题型

#### 刷题型 A



(2) 平衡分液漏斗内外压强, 便于浓盐酸顺利流下 浓硫酸

(3) 通过观察装置乙、丁中气泡的生成速率来控制装置甲、己中分液漏斗中液体的滴加速率 平衡压强, 贮存少量氯气



(5) 61.1%

**考查点** ▶ 离子方程式的书写、常见气体的制备与收集、物质产率的计算

#### 思路分析

本实验是先制取  $Cl_2$ 、 $SO_2$ , 然后制取  $SO_2Cl_2$ 。

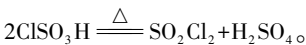
由于  $SO_2Cl_2$  遇水易发生水解, 所以制得的  $Cl_2$ 、 $SO_2$  都必须干燥; 为减少因气体过量造成的损失, 需通过控制分液漏斗内液体的滴入量, 达到控制气体进入量的目的。

**【解析】**(1)  $18.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸和  $\text{Cu}$  混合, 常温下反应不能发生, A 不符合题意;  $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  固体混合, 硝酸会将  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  氧化为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 没有  $\text{SO}_2$  生成, B 不符合题意; 70% 的硫酸和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  固体混合后发生复分解反应, 生成  $\text{SO}_2$  气体, C 符合题意。装置己中,  $\text{KMnO}_4$  与浓盐酸反应生成  $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 离子方程式为  $2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5Cl_2 \uparrow + 8H_2O$ 。

(2) 导管 a 可平衡分液漏斗和圆底烧瓶内的压强, 所以其作用是平衡分液漏斗内外压强, 便于浓盐酸顺利流下。装置乙和丁中的液体可以使用同一种试剂, 该试剂能同时干燥  $\text{SO}_2$  和  $\text{Cl}_2$ , 应为浓硫酸。

(3) 可通过观察导管口气泡逸出的快慢, 控制反应过程中装置丙中进气速率, 方法是通过观察装置乙、丁中气泡的生成速率来控制装置甲、己中分液漏斗中液体的滴加速率; 实验结束时, 关闭分液漏斗活塞和止水夹 K, 此时生成的  $\text{Cl}_2$  进入装置戊中, 戊的作用是平衡压强, 贮存少量氯气。

(4) 氯磺酸 ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ) 受热分解可得磺酰氯与另外一种物质, 由质量守恒可知, 另一种物质为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 该反应的化学方程式为



(5)  $n(\text{Cl}_2) = \frac{0.896 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.04 \text{ mol}$ , 理论上生成磺酰氯的物

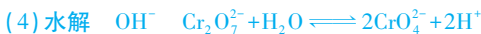
质的量为  $0.04 \text{ mol}$ , 故磺酰氯的产率 =  $\frac{3.3 \text{ g}}{\frac{135 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.04 \text{ mol}}} \times 100\% \approx$

61.1%。

#### 2. (1) 水中溶解的 $\text{O}_2$



(3) 向  $2 \text{ mL}$   $\text{pH}=8$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液中滴加 5 滴蒸馏水, 溶液颜色变化和实验 II 相同



(5) 亚硫酸钠的还原性增强

(6) ①

**考查点** ▶ 氧化性(或还原性)的影响因素探究、浓度对化学平衡移动的影响、盐类水解原理、实验方案设计

**【解析】**(1) 水中一般会溶有少量氧气, 氧气具有氧化性, 在探究

亚硫酸钠和六价铬盐反应的实验中,亚硫酸钠具有还原性,水中溶解的氧气可能会与亚硫酸钠发生反应,干扰实验,所以整个实验需要使用煮沸的蒸馏水进行实验,是考虑了水中溶解的氧对实验的影响。

(2) 根据实验 I 中溶液颜色的变化可知,实验 I 中,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  在酸性条件下具有强氧化性,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  具有还原性,二者发生氧化还原反应,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  中 Cr 元素的化合价由 +6 降低到 +3,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  中 S 元素的化合价由 +4 升高到 +6,根据得失电子守恒、电荷守恒和原子守恒,可得离子反应为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 实验 II 中只考虑了碱性条件下  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  与  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  的反应,没有排除溶液中其他成分(比如水等)对实验的影响,所以需要补做一个空白对照实验。补做实验的步骤为取 2 mL pH = 8 的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液,向其中加入 5 滴蒸馏水,现象为溶液颜色变化与实验 II 相同,这样就可以说明在碱性条件下  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  与  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  不发生反应。

(4) 若已排除实验 III 中溶液体积变化导致溶液颜色变化的可能,且  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  是强碱弱酸盐,能在水溶液中发生水解反应产生  $\text{OH}^-$ ,则实验 III 中溶液颜色变化是因为饱和的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液发生水解反应产生的  $\text{OH}^-$  使  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  正向移动。

(5) 氧化还原反应中有氧化剂和还原剂,反应速率与氧化剂的氧化性强弱和还原剂的还原性强弱有关,由实验 I ~ IV 知,酸性条件下,亚硫酸钠和六价铬发生了氧化还原反应,则可提出猜想:猜想①:溶液酸性增强,正六价铬的氧化性增强;猜想②:溶液酸性增强,亚硫酸钠的还原性增强。

(6) 已知对相同反应,氧化剂的氧化性或者还原剂的还原性变化越大,电压变化幅度越大。观察“电压-时间”对比曲线,曲线 AB 的电压变化幅度为  $0.900 \text{ V} - 0.740 \text{ V} = 0.160 \text{ V}$ ,曲线 AC 的电压变化幅度为  $0.770 \text{ V} - 0.740 \text{ V} = 0.030 \text{ V}$ ,显然曲线 AB 的电压变化幅度更大,又因装置①是向左臂( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液)中滴加硫酸,装置②是向右臂( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液)中滴加硫酸,则装置①中  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  的氧化性变化更大,所以(5)中猜想①成立的可能性更大。

### 3. (1) AC

(2) AB

(3) 稀硫酸

(4) ①时间/min(或时间/s) ②0 ③b

(5)  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

(6) pH 过低,甘氨酸会与柠檬酸反应;pH 过高,亚铁离子能和碱反应生成氢氧化亚铁

(7) b

**考查点** ▶ 氨气的实验室制法、仪器使用与实验安全、物质制备的探究、化学实验方案的设计与评价

#### 思路分析

干燥的氨气与干冰升华后产生的二氧化碳在装置内反应生成  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ,尾气处理装置内的稀硫酸用于吸收尾气中的氨气;探究在相同温度下,氨基甲酸铵浓度对氨基甲酸铵水解反应速率的影响,应配制两份浓度不同的溶液:一份可以用部分原溶液,另一份取一定体积原溶液、加水稀释,使两份溶液的体积相同,测定导电率变化量  $\Delta S$  相同时所用的时间[第(4)问]。

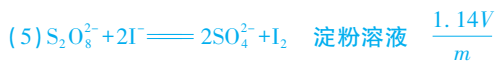
**【解析】**(1) 氯化铵受热分解生成氨气和氯化氢,在试管口处遇冷又化合生成氯化铵,不适用于制氨气,A 错误;浓氨水滴入氧化钙,水与氧化钙反应放热,且溶液中氢氧根离子浓度增大,都能促进氨气逸出,可以制备氨气,B 正确;加热固体时,试管口应略向下倾斜,避免冷凝水倒流使试管炸裂,C 错误;加热浓氨水使氨气逸出,可以制备氨气,D 正确。

(2) 因为正反应为放热反应,干冰升华吸热,能提供较低的反应温度,有利于反应的自发进行,A 正确;碳酸钙和盐酸反应制取的  $\text{CO}_2$  气体中混有  $\text{HCl}$  和水蒸气,而干冰升华后所得  $\text{CO}_2$  中不含有杂质,B 正确;用干冰升华制取  $\text{CO}_2$ ,较难调控  $\text{CO}_2$  的流速,C 错误。

(5) 硫酸亚铁与碳酸氢铵溶液反应生成  $\text{FeCO}_3$  沉淀,离子方程式为  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

(7) 柠檬酸具有强还原性,需要用二氧化碳排出装置中的空气,锥形瓶中澄清石灰水的作用是判断装置中的空气是否排尽,同时还要防止外界空气进入 C 中,则导气管需要插入液面以下,故选 b。

### 刷题型 B



**考查点** ▶ 离子方程式、电极反应式及化学方程式的书写,物质制备的探究,物质含量的测定

#### 思路分析

装置 B 用来制备氨气,生成的  $\text{NH}_3$  通过装置 D 收集,并且可以防止倒吸,再通入装置 A 中发生反应:  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$  制备  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,多余的氨气被装置 C 中的试剂 X 吸收,防止污染环境。

**【解析】**(1) 装置 B 制取氨气,发生反应:  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 装置 C 中球形干燥管内装的固体药品能与氨气反应,防止多余的氨气污染环境,故试剂 X 为  $\text{P}_2\text{O}_5$  或无水  $\text{CaCl}_2$ 。

(3) 装置 B 生成的  $\text{NH}_3$  通过装置 D 收集,因氨气的密度比空气的小,应从导管短的一端进入(即 g 端进入),f 端出来,进入装置 A,为了使反应物充分混合,氨气从 b 端进入,多余的氨气从 a 端出来进入尾气处理装置 C,经干燥管时从 d 端进,e 端出。

(4)  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  中 O 有 -2 价、-1 价,电解法制备  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,阳极  $\text{SO}_4^{2-}$  中部分 O 失电子发生氧化反应:  $2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ;为了防止  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  受热分解,实验过程中使用冰浴。

(5)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  具有氧化性,可将 KI 氧化为  $\text{I}_2$ ,发生的反应为  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ ;  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定生成的  $\text{I}_2$ ,常通过碘单质的存在判断滴定终点,选择淀粉溶液为指示剂;根据题中信息可列关系式:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,消耗标准液  $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V \times 10^{-3} \text{ L} = V \times 10^{-4} \text{ mol}$ ,样品中含有  $n[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = \frac{1}{2}n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} \times V \times 10^{-4} \text{ mol} =$

$5V \times 10^{-5} \text{ mol}$ ,  $m \text{ g}$  产品的纯度为  $\frac{5V \times 10^{-5} \text{ mol} \times 228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m \text{ g}} \times$

$100\% = \frac{1.14V}{m} \%$ 。

5. (1) 球形冷凝管  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$  C 中二苯甲酮变为蓝色

(2) ①  $4\text{NaH} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{NaAlH}_4 + 3\text{NaCl}$  ②球形冷凝管与大气连通, 难以保证制备所需要的无水无氧条件 ③四氢呋喃过滤

(3) 59.0% 偏大

(4)  $12\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 12\text{e}^- \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

**突破点** ▶ 物质制备的探究、常见无机物的制备、电极反应式及化学方程式的书写、滴定原理的应用

### 思路分析

向 50 mL 含 4.80 g NaH 的四氢呋喃悬浮液中加入 50 mL 含 5.34 g  $\text{AlCl}_3$  的四氢呋喃溶液发生反应:  $4\text{NaH} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{NaAlH}_4 + 3\text{NaCl}$ , 氢化铝钠易溶于四氢呋喃, NaCl 为离子晶体, 难溶于四氢呋喃, 故析出的白色固体为 NaCl。过滤之后, 向  $\text{NaAlH}_4$  的四氢呋喃溶液中加入甲苯, 减压蒸馏出四氢呋喃, 可以析出  $\text{NaAlH}_4$ 。

**【解析】**(1) 仪器 A 的名称为球形冷凝管; 钠和水反应生成氢氧化钠和氢气, 可以用来除水, 化学方程式为  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ , 二苯甲酮在有水体系中无色, 在无水体系中呈蓝色, 当观察到 C 中二苯甲酮变为蓝色, 即水已被除尽, 此时关闭活塞 K, 在装置 B 中收集无水四氢呋喃。

(2) ①由思路分析可知,  $\text{AlCl}_3$  和 NaH 为反应物, 在无水无氧条件下制备  $\text{NaAlH}_4$ , 化学方程式为  $4\text{NaH} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{NaAlH}_4 + 3\text{NaCl}$ 。②制备  $\text{NaAlH}_4$  需要在无水无氧条件下, 图乙装置存在的一处缺陷是球形冷凝管与大气连通, 难以保证制备所需要的无水无氧条件。③ $\text{NaAlH}_4$  是离子化合物, 室温下为固体, 沸点比四氢呋喃(沸点  $66^\circ\text{C}$ ) 高, 则减压蒸馏的馏出物为四氢呋喃,  $\text{NaAlH}_4$  难溶于甲苯, 减压蒸馏出四氢呋喃后, 有  $\text{NaAlH}_4$  固体析出, 过滤可以得到  $\text{NaAlH}_4$  粗产品。

(3) 4.80 g NaH 的物质的量为  $\frac{4.80 \text{ g}}{24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.2 \text{ mol}$ , 5.34 g

$\text{AlCl}_3$  的物质的量为  $\frac{5.34 \text{ g}}{133.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.04 \text{ mol}$ , 由  $4\text{NaH} +$

$\text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{NaAlH}_4 + 3\text{NaCl}$  可知, 反应物 NaH 过量, 5.34 g  $\text{AlCl}_3$  理论上可以产生  $\text{NaAlH}_4$  的质量为  $0.04 \text{ mol} \times 54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.16 \text{ g}$ ,

5 mL 待测溶液中含有  $\text{Al}^{3+}$  的物质的量为  $0.02 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.0164 \text{ L} \times 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.00118 \text{ mol}$ , 则所得产品中

含有  $\text{NaAlH}_4$  的物质的量为  $0.00118 \text{ mol} \times \frac{100 \text{ mL}}{5.00 \text{ mL}}$ ,  $\text{NaAlH}_4$  的产

率为  $\frac{\frac{100 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \times 0.00118 \text{ mol} \times 54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.16 \text{ g}} \times 100\% = 59.0\%$ 。若量

取 EDTA 溶液时滴定管尖嘴部分有气泡, 放出溶液后气泡消失, 则量取 EDTA 的物质的量偏小, 测得消耗醋酸锌的物质的量偏小, 则最终测定结果将偏大。

(4) 由图丙可知,  $\text{CO}_2$  在阴极得到电子生成  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ , 根据得失电子守恒、电荷守恒及质量守恒配平电极反应式:  $12\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 12\text{e}^- \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

6. (1)  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  饱和  $\text{NaHSO}_3$

## 溶液

(2) 取少量棕黄色溶液于试管中,加水稀释,观察到有白色沉淀产生

(3)  $\text{SO}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$  加入浓盐酸前,  $\text{Cu}^{2+}$  氧化性弱,不能氧化  $\text{SO}_2$ ; 加入浓盐酸后,  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Cl}^-$  形成  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ , 使  $c(\text{Cu}^+)$  降低,  $\text{Cu}^{2+}$  氧化性增强,能够氧化  $\text{SO}_2$

(4)  $\text{SO}_2 + 6\text{Cu} + 4\text{H}^+ + 12\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 4[\text{CuCl}_3]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

(5)  $\text{Na}_2\text{S}$

(6) 降低生成物的浓度 还原剂的还原性增强

**突破点** ▶ 二氧化硫的制备、浓硫酸的强氧化性、原电池原理的综合应用、物质性质的探究

### 思路分析

由反应装置图可知,装置 A 中制备二氧化硫,通过 B 中饱和  $\text{NaHSO}_3$  溶液除去  $\text{SO}_2$  气体夹带的酸液后,装置 C 中二氧化硫和浓盐酸、 $\text{CuSO}_4$  反应, D 中氢氧化钠溶液吸收二氧化硫,防止污染空气。

**【解析】**(1) 装置 A 中铜与浓硫酸共热生成硫酸铜、二氧化硫和水,反应的化学方程式为  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ; 装置 B 除去二氧化硫中的杂质,但是不能吸收  $\text{SO}_2$ , 则 B 中试剂 X 是饱和  $\text{NaHSO}_3$  溶液。

(2)  $\text{CuCl}$  难溶于水,在水溶液中存在平衡:  $\text{CuCl}(\text{白色}) + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CuCl}_3]^{2-}$ 。设计实验证实棕黄色溶液中含  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ ,可取少量棕黄色溶液于试管中,加水稀释,使平衡向左移动,可观察到有白色沉淀产生。

(3)  $\text{SO}_2$  与  $\text{CuSO}_4$  溶液反应生成  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cu}^+$ , 结合还原反应可知,二氧化硫失去电子发生氧化反应:  $\text{SO}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ 。加入浓盐酸前,  $\text{Cu}^{2+}$  氧化性弱,不能氧化二氧化硫,加入浓盐酸后,  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Cl}^-$  形成  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ , 促进  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  发生,  $\text{Cu}^{2+}$  氧化性增强,能够氧化二氧化硫。

(4) 二氧化硫在浓盐酸中与铜反应生成  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$  和  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 反应的离子方程式为  $\text{SO}_2 + 6\text{Cu} + 4\text{H}^+ + 12\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 4[\text{CuCl}_3]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(5) 实验 i 中,指针几乎不偏转,实验 ii 中,铜片附近溶液变为棕黄色,即生成了  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ , 则 a 为浓盐酸,实验 iii 中加 a 和 b 后指针偏转幅度更大,可能是生成了难溶的硫化亚铜,则物质 b 是  $\text{Na}_2\text{S}$ 。

(6) 对比实验 i 和 iii, 加入硫离子后生成难溶的硫化亚铜,减小了生成物  $\text{Cu}^+$  的浓度,使指针偏转幅度更大,即反应更强烈,可得出在还原反应中,降低生成物浓度,氧化剂的氧化性增强; 氧化反应中,降低生成物浓度,还原剂的还原性增强。