



化学部分

专题 1 化学实验综合

刷类型 1 无机化学实验

题组 1

1. (1) 平衡压强,使液体顺利滴下 $2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+}$

(2) 饱和 NaHCO_3 溶液 氨基甲酸铵水解

(3) 冷水浴(或冰水浴) 制备氨基甲酸铵的反应为放热反应,随反应进行,温度升高,使平衡逆向移动,同时导致氨基甲酸铵受热分解生成尿素

(4) 吸收多余氨气,防止空气中水蒸气进入反应器使氨基甲酸铵水解

(5) 79.8%

思路分析

装置 I 用稀盐酸和大理石反应制得二氧化碳,由于盐酸易挥发,用饱和碳酸氢钠溶液除去氯化氢气体,再用浓硫酸干燥二氧化碳;装置 VI 用氯化铵和氢氧化钙固体加热反应制得氨气,用碱石灰干燥氨气,氨气和二氧化碳在盛有四氯化碳的装置 IV 中反应,该反应放热,装置 IV 放在冰水浴中有利于产物的生成。

【解析】(1) 装置 I 中橡胶管 a 的作用是使分液漏斗里的压强与具支锥形瓶中相同,平衡压强,使液体顺利滴下;仪器 b 中是碳酸钙和盐酸反应生成氯化钙、二氧化碳和水,发生反应的离子方程式为 $2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+}$ 。

(2) 装置 II 主要作用是除去挥发的 HCl 气体,则盛放的试剂为饱和 NaHCO_3 溶液;由于氨基甲酸铵 ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) 水解生成 NH_4HCO_3 ,若实验时忘记安装装置 V,则氨气中混有水蒸气,其导致的后果是氨基甲酸铵水解。

(3) $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s})$ 是放热反应,氨基甲酸铵受热分解生成 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,装置 IV 可采取的冷却方式为冷水浴或冰水浴;根据题给信息,若没有冷却装置,随反应进行,温度升高,使平衡逆向移动,同时导致氨基甲酸铵受热分解生成尿素。

(4) 氨气会污染环境,氨基甲酸铵 ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) 水解生成 NH_4HCO_3 ,因此浓硫酸的作用是吸收多余氨气,同时防止空气中水蒸气进入反应器使氨基甲酸铵水解。

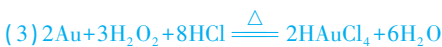
(5) 结合题给数据,设 NH_4HCO_3 、 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 的物质的量分别为 $x \text{ mol}$ 、 $y \text{ mol}$,则 $79x + 78y = 0.782$, $100(x + y) = 1.000$,解得 $x = 0.002$, $y = 0.008$,则样品中 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 的纯度为 $\frac{0.008 \times 78}{0.782} \times 100\% \approx 79.8\%$ 。

刷有所得

解答实验试剂、装置或操作原因分析类题目,要充分利用题给信息和实验装置,从多维角度全面分析,如第(3)问考虑温度升高的影响,既可以使平衡逆向移动,又导致氨基甲酸铵受热分解;第(4)问浓硫酸既可以吸收多余氨气,又可以防止空气中水蒸气进入反应器。

2. (1) 液滴不易飞溅,不易形成酸雾

(2) 作安全瓶,防倒吸



(4) NaOH 溶液 (5) HCl 易挥发、 H_2O_2 受热易分解

(6) H_2O



【解析】(1) 打开恒压滴液漏斗活塞,液体会顺着毛细玻璃管缓缓流下,故装置 A 中在恒压滴液漏斗的下口连接毛细玻璃管,其优点是液滴不易飞溅,不易形成酸雾。

(2) 氯化氢极易溶于水,氯化氢在装置 C 中参与反应时容易引起倒吸,故装置 B 的作用是作安全瓶,防倒吸。

(3) 装置 C 中氯化氢、Au 和过氧化氢在加热条件下反应生成 HAuCl_4 ,反应的化学方程式为 $2\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{HCl} \xrightarrow{\Delta} 2\text{HAuCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

(4) 装置 D 用于吸收没有反应完的氯化氢,故装置 D 中盛放的试剂可以为 NaOH 溶液。

(5) 该反应中氯化氢和过氧化氢均作反应物,氯化氢由浓盐酸滴入浓硫酸制得,且氯化氢容易挥发,该反应需要加热,过氧化氢在加热的情况下容易分解,故实验中需要使用过量的浓盐酸和双氧水,以保证反应物充足。

(6) 氯金酸晶体中结晶水的质量分数为 $\frac{4 \times 18}{412} \times 100\% \approx$

17.48%,故在 36~130.7 °C 时,质量损失率为 17.48%,可能损失的物质是水,其化学式为 H_2O 。

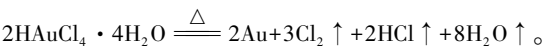
(7) 完全分解后最终残留物为 Au,根据元素守恒和热重曲线

可知,36~130.7 °C 时损失的是 H_2O , $\frac{1+35.5}{412} \times 100\% \approx$

8.86%,则 130.7~142.6 °C 时损失的是 HCl,同理可推出

142.6~344.5 °C 时损失的是 Cl_2 ($\frac{35.5 \times 3}{412} \times 100\% \approx 25.85\%$),

故氯金酸晶体发生热分解反应的总化学方程式为



3. (1) 加热煮沸蒸馏水



(3) 碳酸氢铵不稳定,受热易分解 长颈漏斗、锥形瓶



(5) 93

【解析】(1) 气体的溶解度随温度升高而减小,故配制溶液所需蒸馏水中溶解的氧气的去除方法是加热煮沸蒸馏水。

(2) 由题给装置图可知,装置 A 中铁与稀硫酸反应生成硫酸亚铁和氢气,欲将生成的 FeSO_4 溶液与装置 B 中的 NH_4HCO_3 溶液混合,操作方法是关闭 K_3 ,打开 K_2 ,装置 A 中气体增多,压强变大,液体被压入装置 B 中;装置 B 中亚铁离子与碳酸氢根离子反应生成 FeCO_3 、二氧化碳和水。

(3) 碳酸氢铵不稳定,受热容易分解,故“转化”过程中温度不超过 35 °C;“过滤”环节需要使用的玻璃仪器有玻璃棒、漏



斗、烧杯,则不需要使用的仪器有长颈漏斗、锥形瓶。

(4) 空气中的氧气具有氧化性, FeCO_3 在空气中被氧化为 FeOOH , 根据元素守恒可知, 还需要消耗 H_2O , 同时生成二氧化碳气体; Fe^{3+} 和 KSCN 溶液反应使溶液变为血红色, 故检验制得的 FeCO_3 中是否含 Fe^{3+} 需要的试剂有稀 H_2SO_4 和 KSCN 溶液。

(5) 设 37.47 g 样品中 FeCO_3 、 FeOOH 的物质的量分别为 x mol、 y mol, 则 $116x + 89y = 37.47$, 根据 Fe 元素守恒可知, $(x+y) \times 56 = 18.48$, 解得 $x = 0.3$ 、 $y = 0.03$, 故样品中 FeCO_3 的质量分

数为 $\frac{0.3 \text{ mol} \times 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{37.47 \text{ g}} \times 100\% \approx 93\%$ 。

知识拓展 Fe^{3+} 的检验

Fe^{3+}	KSCN 溶液	取少量待测溶液于试管中, 加入 KSCN 溶液	溶液变为血红色	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$
	苯酚	取少量待测溶液于试管中, 加入苯酚	溶液显紫色	$6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_6]^{3-} + 6\text{H}^+$
	淀粉-KI 溶液	取少量待测溶液于试管中, 滴加淀粉-KI 溶液	溶液显蓝色	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
	NaOH 溶液	取少量待测溶液于试管中, 加入 NaOH 溶液	产生红褐色沉淀	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$

题组 2

1. (1) 恒压滴液漏斗 饱和 NaHS 溶液



(3) b



(5) ① $\frac{0.182V}{m}\%$ ② 偏高

思路分析

装置 I 中硫化亚铁和盐酸反应生成硫化氢气体, 硫化氢通过装置 II 中的饱和 NaHS 溶液除去氯化氢气体杂质后进入装置 III, 装置 III 中硫化氢、氨气、氯化镍反应生成 NiS, 尾气进入尾气处理装置。

【解析】(1) 仪器 a 的名称是恒压滴液漏斗; 装置 II 中的试剂为饱和 NaHS 溶液, 可以除去挥发的氯化氢气体杂质。

(2) 装置 III 中硫化氢、氨气、氯化镍反应生成 NiS, 离子方程式为 $\text{H}_2\text{S} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NiS} \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ 。



(3) 抽滤洗涤时,洗涤水进入装置Ⅲ然后通过抽气装置抽出达到洗涤目的,故连有抽气泵的装置Ⅳ接在 b 处以便能够抽出洗涤水。

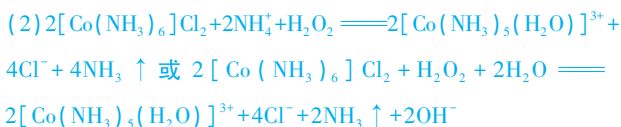
(4) 由题给信息知, NiS 在潮湿的空气中可转化为碱式硫化高镍 $[\text{Ni}(\text{OH})\text{S}]$, 从而降低除铜离子能力, 故随陈化时间延长, 残留铜离子浓度增加的原因是 $4\text{NiS} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Ni}(\text{OH})\text{S}$ 。

(5) ①由反应 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{NiY}^{2-} + 2\text{H}^+$ 可知, $n(\text{NiS}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0.020\ 0\text{V} \times 10^{-3}\ \text{mol}$, 则样品的纯度为 $\frac{0.020\ 0\text{V} \times 10^{-3} \times 91\ \text{g}}{m\ \text{g}} \times 100\% = \frac{0.182\text{V}}{m}\%$; ②滴定过程中, 氨性缓冲溶液 pH 过低, 导致 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{NiY}^{2-} + 2\text{H}^+$ 平衡逆向移动, 为了使指示剂变色, 则需要加入更多的标准溶液, 导致测得的产品纯度偏高。

巧记要点

要除去 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 、 Cl_2 中的 HCl , 可分别通过饱和 NaHCO_3 溶液、饱和 NaHSO_3 溶液、饱和 NaHS 溶液、饱和 NaCl 溶液。

2. (1) 三颈烧瓶



(3) 先用冰水洗涤 2~3 次, 取最后一次洗涤液, 滴加 AgNO_3 溶液, 若无明显现象, 再用无水乙醇洗涤 2~3 次

$$(4) 18.7\% \quad (5) 12 \quad \frac{300}{8r^3 N_A} \times 10^{21} \quad \text{B}$$

(6) ①0.5 mL 氯化铵溶液 0.5 mL 浓氨水 ②控制溶液碱性, 防止碱性过强生成氢氧化物沉淀, 并提供 Cl^-

【解析】(1) 仪器 a 的名称是三颈烧瓶。

(2) 步骤 ii, 滴入 20 mL 5% H_2O_2 , 发生反应的离子方程式为 $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + 4\text{Cl}^- + 4\text{NH}_3 \uparrow$ 或 $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + 4\text{Cl}^- + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 。

(3) 根据已知: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 不溶于水和乙醇, 洗涤操作为先用冰水洗涤 2~3 次, 取最后一次洗涤液, 滴加 AgNO_3 溶液, 若无明显现象, 再用无水乙醇洗涤 2~3 次。

(4) 根据 $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, 产品中 N 的质量分数为 $\frac{0.500\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (0.03 - 0.022) \text{L} \times 14\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.3\ \text{g}} \times 100\% \approx 18.7\%$ 。

(5) 由题给晶胞结构可知, 以体心 Co^{2+} 为观察对象, 与其距离最近且相等的 Co^{2+} 位于棱心, 共 12 个; 由晶胞结构可知 Co^{2+} 位于体心和棱心, 个数为 $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$, O^{2-} 位于顶点和面心,

个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 则晶胞的质量为 $\frac{4 \times (16 + 59)}{N_A}\ \text{g} =$

$\frac{300}{N_A}\ \text{g}$, Co^{2+} 与 O^{2-} 的最近的核间距为 $r\ \text{nm}$, 则晶胞边长等于



$2r \text{ nm}$, 晶胞体积 $= 8r^3 \text{ nm}^3 = 8r^3 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 则晶体密度 $= \frac{300}{8r^3 N_A} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 该晶胞若沿体对角线投影, 则 O^{2-} 的投影图为 B。

(6) ①根据对比实验的控制原则, 实验 2、3 分别比较氯化铵溶液和浓氨水对实验的影响, 且实验 3 中出现棕褐色沉淀, 说明有 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 生成, 即试剂 b 显碱性, 则 a 是 0.5 mL 氯化铵溶液, b 是 0.5 mL 浓氨水。

②根据铵根离子可以抑制一水合氨的电离以及反应过程中需要氯离子参加反应, 则步骤 i 中氯化铵的作用是控制溶液碱性, 防止碱性过强生成氢氧化物沉淀, 并提供 Cl^- 。



(2) 降低硫酸亚铁铵的溶解度, 有利于结晶析出

(3) ①分液漏斗 ②将产生的氨气全部赶至锥形瓶内, 被硫酸完全吸收



思路分析

该实验包括: FeSO_4 溶液的制备、 $x(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot y\text{FeSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 的制备、产品化学式的确定。主要实验目的是确定产品化学式: 先将产品中的 NH_4^+ 转化为氨气, 用硫酸吸收氨气, 通过返滴定法滴定剩余硫酸, 来间接测定铵根离子的量; 然后另取样品, 利用氯化钡溶液来沉淀硫酸根离子, 通过硫酸钡沉淀的量来确定硫酸根离子的含量, 继而根据配比关系确定化学式。

【解析】(1) Fe^{2+} 易被空气中的氧气氧化为铁离子: $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$, Fe 粉可以和铁离子发生反应: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \longrightarrow 3\text{Fe}^{2+}$, 因此过量的铁粉能防止 Fe^{2+} 被氧化。

(2) 硫酸亚铁铵晶体在空气中不易被氧化, 易溶于水, 不溶于乙醇, 因此乙醇可以降低硫酸亚铁铵晶体在水中的溶解度, 有利于晶体的析出。

(3) ①装置 M 为分液漏斗; ②反应中装置中会有残留的氨气, 持续通入 N_2 可以将产生的氨气全部赶至锥形瓶内, 被硫酸完全吸收; ③步骤 III 中, 反应为铵根离子和氢氧根离子在加热的条件下反应生成氨气和水, 离子方程式是 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$; ④若未用 NaOH 标准溶液润洗滴定管, 会导致滴定管中所盛装的 NaOH 标准溶液的浓度偏低, 滴定中消耗的 NaOH 标准溶液的体积偏大, 测得剩余的硫酸的量偏大, 导致氨气的含量偏小; 步骤 IV 中, 滴定时还必须选用的仪器是 ③带滴定管夹的铁架台、⑥碱式滴定管。

(4) 测定 NH_4^+ 含量时, 滴定终点时消耗 25.00 mL NaOH 标准溶液, 所以硫酸吸收氨气后剩余的 $n(\text{H}^+) = 0.120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.025 \text{ L} = 0.003 \text{ mol}$, 所以 $n(\text{NH}_4^+) = 3.030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.05 \text{ L} \times 2 - 0.003 \text{ mol} = 0.3 \text{ mol}$; 测定 SO_4^{2-} 含量时 BaSO_4 的物质的量为 $\frac{69.90 \text{ g}}{233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.3 \text{ mol}$, 则 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的物质的量为 0.15 mol, FeSO_4 的物质的量为 0.15 mol, 设 58.80 g 晶体中 H_2O 的物质的量为 $n_{\text{水}}$ mol, 根据样品质量列式: $132 \times 0.15 +$



$152 \times 0.15 + 18 \times n_{\text{水}} = 58.8$, 则 $n_{\text{水}} = 0.9$, 根据比例可得硫酸亚铁铵晶体的化学式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

关键点拨

滴定实验误差分析的一般方法: 依据 $c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准}) =$

$c(\text{待测}) \cdot V(\text{待测})$ 可知, $c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$,

而 $c(\text{标准})$ 与 $V(\text{待测})$ 已确定, 因此只要分析出不正确操作引起的 $V(\text{标准})$ 的变化, 即可分析出其对测定结果的影响。 $V(\text{标准})$ 变大, 则 $c(\text{待测})$ 偏高; $V(\text{标准})$ 变小, 则 $c(\text{待测})$ 偏低。

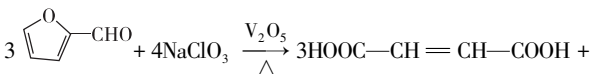


刷类型2 有机化学实验

1. (1) 分液漏斗 冷凝回流,提高糠醛的利用率,减少富马酸的挥发 b
 (2) 氧化剂
 (3) 加入过少,溶液中富马酸根离子浓度低,生成的富马酸亚铁少;加入过多,后续步骤中会把 Fe^{2+} 转化成 FeCO_3 沉淀
 (4) 防止 Fe^{2+} 被氧化
 (5) 取最后一次洗涤液,向其中加入盐酸酸化后再加入氯化钡溶液,无白色沉淀生成,证明产品已洗净
 (6) 85.0
 (7) $5\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}+12\text{MnO}_4^-+36\text{H}^+=12\text{Mn}^{2+}+20\text{CO}_2\uparrow+28\text{H}_2\text{O}$

思路分析

糠醛和 NaClO_3 发生反应制备富马酸,反应原理为



然后用富马酸和 FeSO_4 溶液、 Na_2CO_3 溶液反应制得富马酸亚铁,并分离出富马酸亚铁,最后通过滴定法测定所得产品的纯度,滴定过程中设置空白滴定是为了减小实验误差。

【解析】(1) 装有糠醛的仪器名称是分液漏斗;由于富马酸和糠醛均为有机物,易挥发,需采用球形冷凝管冷凝回流,以提高糠醛的利用率和减少富马酸的挥发损失;为增强冷凝效果,冷却水通常下口进上口出,则出水口为 b。

(2) V_2O_5 为反应的催化剂,结合思路分析中的反应原理可知, NaClO_3 在反应中作氧化剂。

(3) 步骤 1 中所加 Na_2CO_3 溶液的量若过少,溶液中产生的富马酸根离子浓度低,生成的富马酸亚铁少;若所加 Na_2CO_3 溶液的量过多,后续步骤中会把 Fe^{2+} 转化成 FeCO_3 沉淀,故所加 Na_2CO_3 溶液需适量。

(4) 空气中的 O_2 能够将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,影响产物的纯度,故步骤 2 中持续通入氮气的目的是排出装置中的 O_2 ,防止 Fe^{2+} 被氧化。

(5) 证明步骤 3 中富马酸亚铁产品已洗净,即证明最后一次洗涤液中不存在 SO_4^{2-} ,则实验方法是取适量最后一次洗涤液于试管中,向其中加入盐酸酸化后再加入氯化钡溶液,无白色沉淀生成,证明产品已洗净。

(6) 由题干实验数据及滴定反应的化学计量数可知, $n(\text{富马酸亚铁}) = n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Ce}^{4+}) = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (16.02 - 0.02) \times 10^{-3} \text{ L} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$,故样品中富马酸亚铁的质量分数为 $\frac{8 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 170 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.1600 \text{ g}} \times 100\% = 85.0\%$ 。

(7) 向富马酸溶液中滴入酸性高锰酸钾溶液,酸性高锰酸钾溶液褪色,且有气体生成,富马酸中含有碳碳双键,易被酸性高锰酸钾溶液氧化,则生成的气体为 CO_2 ,根据质量守恒、得失电子守恒和电荷守恒可得该反应的离子方程式为 $5\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}+12\text{MnO}_4^-+36\text{H}^+=12\text{Mn}^{2+}+$



$20\text{CO}_2 \uparrow + 28\text{H}_2\text{O}$ 。

2. (1) 液溴和四氯化萘均易挥发,会污染空气;溴会腐蚀胶头滴管的胶帽

(2) 溶液变为橙黄色

(3) 冷凝回流 平衡气压 (4) 过滤

(5) $4\text{Br}^- + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 = 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(6) 不可行, NO_3^- 在酸件条件下能将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 不能观察到紫红色的 KMnO_4 溶液褪色

(7) 将步骤①中的纯铁粉改为 FeBr_3

【解析】(1) 液溴易挥发,四氯化萘为无色有刺激性气味的液体,也易挥发,会污染空气;溴会腐蚀胶头滴管的胶帽,故不选用甲。

(2) 溴水呈橙黄色,恰好完全反应后,再滴加液溴,溶液变为橙黄色。

(3) 乙中的玻璃导管起冷凝回流和平衡气压的作用。

(4) 四氯化萘常温下为固体,不溶于水,所以反应完全后,过滤可得到粗溴化氢溶液。

(5) 溴化氢能被空气中的氧气氧化生成溴单质(溶于水显橙黄色),反应的离子方程式为 $4\text{Br}^- + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 = 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(6) NO_3^- 在酸件条件下能将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 不能观察到紫红色的 KMnO_4 溶液褪色,故该方法不可行。

(7) 要验证铁离子起催化作用,将步骤①中纯铁粉改成溴化铁即可。

3. (1) 球形冷凝管

(2) 水浴加热 $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$

(3) 洗去产品表面附着的水杨酸等杂质 打开 K, 关闭气泵, 拆开装置, 将粗品转移至烧瓶中

(4) B 在体系处于亚稳过饱和区时加入晶种, 并缓慢降温

(5) 58

思路分析

反应生成乙酰水杨酸粗品,乙酰水杨酸难溶于水,用冷水洗涤并减压抽滤,再通过重结晶法得到产品;通过已知信息所给的数据可以求出理论上生成乙酰水杨酸的质量,然后由实际产品质量求出其产率。

【解析】(1) 图甲装置中仪器 A 的名称是球形冷凝管。

(2) 步骤①中 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 加热半小时,宜采用水浴加热,可使反应体系均匀受热;由题给资料知,乙酸酐遇水形成乙酸,若冷凝回流过程中外界的水蒸气进入三颈烧瓶,会发生副反应: $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$, 从而降低水杨酸的转化率。

(3) 阿司匹林难溶于水,水杨酸微溶于水,步骤②用冷水洗涤晶体的目的是洗去产品表面附着的水杨酸等杂质;用图乙装置减压抽滤后的操作是打开 K, 关闭气泵, 拆开装置, 将粗品转移至烧瓶中。

(4) 步骤③用到加热回流装置 C、趁热过滤装置 D、干燥装置 A, 不需要固体加热装置 B; 由题干信息可知, 在体系处于亚



稳过饱和区时加入晶种,晶体生长可以得到较大晶体颗粒,同时缓慢降温,使体系一直处于亚稳过饱和区。

(5) 3.45 g 水杨酸的物质的量为 $\frac{3.45 \text{ g}}{138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.025 \text{ mol}$,

20 mL 新蒸出的乙酸酐 ($\rho = 1.08 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的物质的量为 $\frac{20 \text{ mL} \times 1.08 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}}{102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0.212 \text{ mol}$, 则反应中乙酸酐过量,

0.025 mol 水杨酸完全反应生成 0.025 mol 乙酰水杨酸, 则理论上生成乙酰水杨酸的质量为 $0.025 \text{ mol} \times 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} =$

4.5 g , 所得乙酰水杨酸的产率为 $\frac{2.61 \text{ g}}{4.5 \text{ g}} \times 100\% = 58\%$ 。

4. (1) 平衡气压

(2) 除去产品中的苯甲醛、乙酸酐和乙酸

(3) 将肉桂酸转化为可溶于水的肉桂酸钠, 便于分离提纯

(4) ③②④①

(5) 加快过滤速度, 且使沉淀更加干燥

(6) 75%

思路分析

由题意可知, 制备肉桂酸的原理为在无水碳酸钾作催化剂条件下, 苯甲醛与乙酸酐共热反应生成肉桂酸和乙酸, 反应结束后用水蒸气蒸馏的方法除去产品中的苯甲醛、乙酸酐和乙酸, 得到含有肉桂酸的剩余物, 将剩余物溶于氢氧化钠溶液, 使肉桂酸转化为可溶于水的肉桂酸钠, 向肉桂酸钠溶液中加入水、活性炭煮沸 5 min 后, 趁热过滤得到含有肉桂酸钠的滤液, 滤液冷却后, 用稀盐酸酸化, 使肉桂酸钠转化为肉桂酸, 冷却, 待晶体全部析出后抽滤, 用冷水分两次洗涤沉淀, 干燥后得到肉桂酸。

【解析】(1) 由图甲可知, 水蒸气蒸馏时, 安全管的作用是平衡气压, 防止因导气管堵塞而导致意外事故。

(2) 由题给已知信息可知, 水蒸气蒸馏的目的是使产品中的苯甲醛、乙酸酐和乙酸随水蒸气一起被蒸馏出来, 达到除去杂质的目的。

(3) 由思路分析可知, 步骤 3 中加氢氧化钠溶液的作用是将不溶于冷水的肉桂酸转化为可溶于水的肉桂酸钠, 便于分离提纯。

(4) 实验室进行抽滤操作的顺序为在布氏漏斗中加入润湿的滤纸 \rightarrow 微开水龙头 \rightarrow 转移固液混合物 \rightarrow 开大水龙头 \rightarrow 确认抽干 \rightarrow 关闭水龙头, 其中在布氏漏斗中加入润湿的滤纸和微开水龙头的目的是使滤纸紧贴布氏漏斗, 转移固液混合物后开大水龙头的目的是减小压强, 加快过滤速度。

(5) 与普通过滤相比, 抽滤在减压的条件下进行, 过滤速度快, 且沉淀更加干燥。

(6) 由题给数据可知, 苯甲醛的物质的量为 $\frac{4.0 \text{ mL} \times 1.06 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}}{106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.04 \text{ mol}$, 乙酸酐的物质的量为

$\frac{10.0 \text{ mL} \times 1.08 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}}{102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0.11 \text{ mol}$, 由题给化学方程式可知, 乙酸

酐过量,则实验所得肉桂酸的产率为 $\frac{4.44 \text{ g}}{0.04 \text{ mol} \times 148 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 100\% = 75\%$ 。

5. (1) 苯甲酸分子间存在氢键

(2) 增大甲醇含量,可促使酯化反应正向进行,增大苯甲酸的转化率,提高产率 甲醇用量增大,会加大回流量,相对降低反应温度,对反应不利

(3) 水浴加热

(4) 及时分离出酯化反应生成的水,使平衡正向移动,提高产率 分水器中水层不再增多

(5) cba 降低苯甲酸甲酯的溶解度,便于后续分液

(6) 减少环境污染(或便于分离、循环使用,减少对设备的腐蚀,合理即可)

【解析】(1) 苯甲酸沸点高于苯甲酸甲酯是因为苯甲酸分子间存在氢键。

(2) 加料时, $n(\text{甲醇}) : n(\text{苯甲酸})$ 约为 5 : 1,甲醇过量是为了增大甲醇含量,促使酯化反应正向进行,增大苯甲酸的转化率,提高产率;但醇酸比超过 5 : 1 时,醇酸比的增加对产率影响不大,是因为甲醇用量增大,会加大回流量,相对降低反应温度,对反应不利。

(3) 低于 100 ℃ 可用水浴加热,该实验的温度控制在 85 ℃,应采取的加热方式为水浴加热。

(4) 水的密度比甲醇、苯的密度大,在下层,实验中需多次将分水器中下层液体放出,是因为及时分离出酯化反应生成的水,利于平衡正向移动,提高产率;当分水器中水层不再增多时,标志着反应已完成。

(5) 步骤 II 中,“一系列分离提纯操作”中先加入 5% Na_2CO_3 溶液,其作用是溶解甲醇,和苯甲酸反应生成苯甲酸钠,分离出苯甲酸甲酯,再加入饱和食盐水降低苯甲酸甲酯的溶解度,便于后续分液,最后用无水 CaCl_2 干燥,因此试剂加入的顺序应依次为 cba。

(6) 浓硫酸在反应时易产生污染物,故现代工艺多以固体氯化铝作催化剂,可减少环境污染。

关键点拨

羧酸和醇生成酯的反应为可逆反应,增大反应物浓度或减少生成物水,均利于平衡正向移动,本题中采用增加廉价的甲醇同时分离出水的方法来提高目标产物的产率。



专题2 化学工艺流程

刷类型1 物质制备类工艺流程分析

1. (1) 防止高温,防止与酸接触

(2) $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$, 将 NaCN 溶于 NaOH 溶液可以抑制 CN^- 的水解, 然后加水稀释到相应的浓度

(3) 除去滤液中的残留的钙离子 用硫酸钾溶液沉淀钙离子不完全, 产品中含杂质

(4) 慢速 (5) $> (a-0.01) \times 10^{-5}$

(6) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

思路分析

由图甲可知, 在反应器中, 氰化钠和硫酸亚铁、氯化钙反应, 之后过滤除去硫酸钙杂质, 继续加入碳酸钠溶液, 除去溶液中的钙离子, 随后加入氯化钾溶液, 用钾离子替换掉钠离子, 进而得到产品。

【解析】(1) 由题中信息可知, 亚铁氰化钾水溶液与酸反应放出剧毒的氰化氢(HCN)气体, 亚铁氰化钾加热至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时能分解产生氰化钾(KCN), 故使用含黄血盐的食盐应注意的问题为防止高温, 防止与酸接触。

(2) HCN 是一种极弱的酸, NaCN 溶液中 CN^- 易水解生成 HCN, 故先将 NaCN 溶于 NaOH 溶液中, 抑制 CN^- 的水解, 再用蒸馏水稀释。

(3) 由图甲可知, 反应器中加入了氯化钙, 而生成的 CaSO_4 微溶, 故加入碳酸钠溶液的目的在于除去滤液中残留的钙离子; 如果改用硫酸钾, 会生成微溶的硫酸钙, 使钙离子沉淀不完全, 产品中含杂质。

(4) 结晶形成的颗粒的大小与结晶的速率有关, 慢速结晶有利于形成较大颗粒的晶体。

(5) 若 $a=0.01$, KCN 溶液与 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸等体积混合得到 HCN 和 KCl 的混合溶液, 溶液显酸性, 可是测得溶液 $\text{pH}=7$, 常温下呈中性, 故 $a>0.01$; $a\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCN 溶液与 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸等体积混合, 设其体积都是 $V\text{ L}$, 此时溶液 $\text{pH}=7$, 即水解的 CN^- 与电离的 HCN 的量相等, 则溶液中

$$c(\text{HCN}) = \frac{0.01 \times V}{2V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{CN}^-) =$$

$$\frac{a \times V - 0.01 \times V}{2V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{a-0.01}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{H}^+) =$$

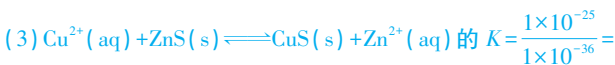
$$10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, K = \frac{c(\text{CN}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCN})} = \frac{\frac{a-0.01}{2} \times 10^{-7}}{0.005} = (a -$$

$0.01) \times 10^{-5}$ 。

(6) 题给装置为原电池, 正极上铁氰化钾转化为亚铁氰化钾, 铁元素的化合价由+3价变为+2价, 发生还原反应, 电极反应式为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。

2. (1) AD

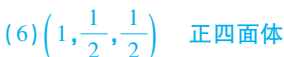
(2) $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{FeOOH} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ FeOOH 沉淀会转化成胶体, 胶体会吸附锌离子



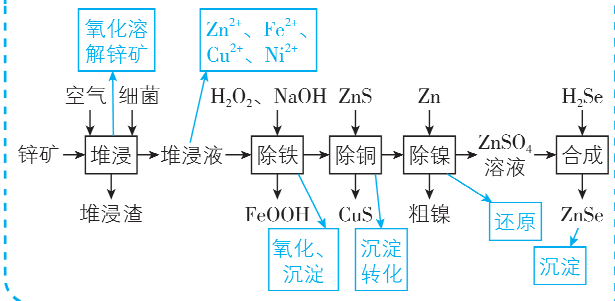
$10^{11} > 10^5$, 说明该反应能彻底进行



(5) 过滤



思路分析



【解析】(1) 将锌矿粉碎过筛,可增大其与氧气、细菌的接触面积,有利于加快“堆浸”的速率,A 正确;“堆浸”是在细菌作用下发生反应,高温和强酸都能使蛋白质变性,若温度过高或加入大量硫酸,细菌被杀灭,均不利于加快“堆浸”的速率,B、C 错误;将锌矿在空气中充分暴露,增大氧气的浓度以及锌矿与氧气的接触面积,有利于加快“堆浸”的速率,D 正确。

(2) 由流程图中“除铁”环节及已知信息①可知, H_2O_2 在碱性条件下将“堆浸液”中的 Fe^{2+} 氧化为 FeOOH ,发生反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{FeOOH} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$;由已知信息③可知 pH 过高时, FeOOH 沉淀会转化成胶体,胶体具有吸附性,会吸附锌离子。

(3) “除铜”时加入 ZnS 发生沉淀转化反应: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{ZnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuS}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, 该反应的 $K = \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} =$

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})}{K_{\text{sp}}(\text{CuS})} = \frac{1 \times 10^{-25}}{1 \times 10^{-36}} = 10^{11} > 10^5, \text{说明该反应能彻底进行。}$$

(4) 由信息可知酸性条件下锌粉还原 Ni^{2+} 和 Sb_2O_3 生成 NiSb 的离子方程式为 $2\text{Ni}^{2+} + \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 5\text{Zn} \rightleftharpoons 2\text{NiSb} + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{Zn}^{2+}$ 。

(5) 由题干信息可知 ZnSe 不溶于水,“合成” ZnSe 后,从反应体系中分离出 ZnSe 的操作依次为过滤、洗涤、干燥。

(6) 由题图乙可知若 A 点坐标为 $(0, 0, 0)$, B 点坐标为 $\left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}\right)$, 则 A 原子位于坐标原点,由图丙可知 B 原子在后侧面面心, D 原子在右侧面面心,则 D 原子的坐标为 $\left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$;由图乙可知该晶胞中 Se 原子的配位数是 4,在晶胞中距离 Se 最近且等距离的 Zn 组成的空间结构为正四面体形。



(2) a 35°C 温度高于 35°C 时, HCl 大量挥发,则导致 HCl 浓度降低,浸出率下降

(3) $4N_A$ (4) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

(5) 在过滤器中加蒸馏水至浸没固体,待液体自然流下,重复操作 2~3 次

(6) $c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \times (1 \times 10^{-6})^2 = 1.0 \times 10^{-17} < K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$, 故无 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀析出**思路分析**

钛铁矿(主要成分为 FeTiO_3 , 还含有 MgO 、 CaO 、 SiO_2 等杂质)经盐酸酸浸,生成 TiOCl_2 、 FeCl_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 等,过滤除去 SiO_2 ,滤液加热后过滤可以得到富钛渣和富铁液,富钛渣中加入双氧水和氨水“溶钛”时生成过氧化钛酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_5\text{O}_{15}]$,“煅烧”生成 TiO_2 ,加入 Li_2CO_3 生成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;富铁液中加入 NH_4HCO_3 “沉铁”生成 CO_2 气体和 FeCO_3 沉淀,在空气中煅烧 FeCO_3 可以得到铁红。

【解析】(1) FeTiO_3 与盐酸反应生成 TiOCl_2 的化学方程式为 $\text{FeTiO}_3 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{TiOCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 根据图乙可知,在 35°C 时,在相同时间内,“酸浸”时采用溶液 a,铁和钛的浸出率最高,由图丙可知, 35°C 时,铁和钛的浸出率最高,故“酸浸”时采用的最佳条件为选用溶液 a、温度为 35°C 。 HCl 易挥发,当温度高于 35°C 时, HCl 挥发加剧,导致 HCl 浓度下降,铁和钛的浸出率下降。

(3) $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ 中,Ti 为 +4 价,设 $1\text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ 中有 xN_A 个过氧键,则 -2 价 O 为 $(15-2x)N_A$ 个,根据化合物中各元素正负化合价代数和为 0 得 $2 \times 1 + 5 \times 4 = 2x + 2 \times (15-2x)$,解得 $x = 4$,即 $1\text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ 中有 $4N_A$ 个过氧键。

(4) 根据思路分析可知“沉铁”时,在 FeCl_2 溶液中加入 NH_4HCO_3 ,由于 HCO_3^- 存在电离平衡: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$,电离出的 CO_3^{2-} 与 Fe^{2+} 结合生成 FeCO_3 ,电离出的 H^+ 与 HCO_3^- 反应生成 CO_2 和 H_2O ,对应的离子方程式为 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

(5) “沉铁”过滤后,“洗涤”沉淀的操作是在过滤器中加蒸馏水至浸没固体,待液体自然流下,重复操作 2~3 次。

(6) 由溶液的 pH 为 8, $c(\text{Fe}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 可知 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_c = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \times (1.0 \times 10^{-6})^2 = 1.0 \times 10^{-17} < K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 4.9 \times 10^{-17}$,故无 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀析出。

4. (1) ① $3\text{MnO}_2 + 2\text{FeS}_2 + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{S} + 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$

② 80~100 min 时,锰的浸出率很高,剩余 MnO_2 较少, FeS_2 浸出的 Fe^{2+} 与 MnO_2 接触概率减小

(2) Na_2S 溶液碱性较强,部分 Mn^{2+} 会生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀;同时会在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中引入 Na^+ 杂质

(3) ① $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \xrightarrow{50^\circ\text{C}} \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

② 增大 $c(\text{CO}_3^{2-})$,促进生成 MnCO_3 ,另外可以吸收 CO_2 气体,防止溶液外溢造成危险



(4) 边搅拌边逐滴滴加 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 为 $3.7 \leq \text{pH} < 7.8$, 过滤; 向滤液中滴加 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 调节 $\text{pH} \geq 11.4$, 使 Mn^{2+} 沉淀完全, 残留的 Zn^{2+} 转化为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, 过滤、洗涤; 向滤渣中加入适量的稀硫酸至固体完全溶解; 温度控制在 100°C 左右蒸发结晶, 出现大量晶体后, 立即趁热过滤, 洗涤、干燥

思路分析

向软锰矿(主要成分是 MnO_2 , 还含有少量铝、铜的氧化物等杂质)和黄铁矿(主要成分是 FeS_2 , 还含有硅、铝的氧化物等杂质)加入硫酸混合后, 过滤除掉 S 和 SiO_2 , 得到含 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 等的溶液; 向所得溶液中加入 MnO_2 , 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ; 再加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀; 过滤后向所得滤液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 将 Cu^{2+} 转化为 CuS 沉淀; 再次过滤后, 向所得滤液中加入 NH_4HCO_3 “碳化”, 过滤得到 MnCO_3 。

【解析】(1) ①由图乙可知, “混合”过程中, $20 \sim 80 \text{ min}$ 内, $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 和 Mn 的浸出率持续增大, 酸性条件下, MnO_2 和 FeS_2 发生氧化还原反应, 得到 Mn^{2+} 、S、 Fe^{3+} 和 H_2O ; ② $80 \sim 100 \text{ min}$ 时, 锰浸出率很高, 剩余 MnO_2 较少, FeS_2 浸出的 Fe^{2+} 与 MnO_2 接触概率减小, 使得 Fe^{2+} 浓度上升。

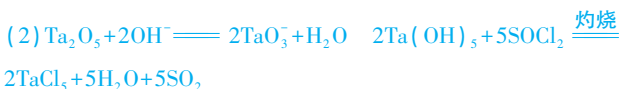
(2) Na_2S 溶液碱性较强, 若使用 Na_2S 溶液, 部分 Mn^{2+} 会生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀; 此外, 若使用 Na_2S 溶液, 引入了 Na^+ , 使 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中存在 Na^+ 杂质。

(3) ①“碳化”时, Mn^{2+} 和 HCO_3^- 发生反应, 离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \xrightarrow{50^\circ\text{C}} \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$; ②实际制取 MnCO_3 时, 一般选择氨水 - NH_4HCO_3 混合溶液代替 NH_4HCO_3 固体, 这样可以增大 $c(\text{CO}_3^{2-})$, 促进生成 MnCO_3 , 另外可以吸收 CO_2 气体, 防止溶液外溢造成危险。

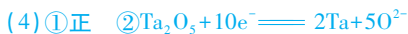
(4) 向粗碳酸锰(含少量 Fe_2O_3 、 ZnO) 中加入足量稀 H_2SO_4 充分反应后, 溶液中含有 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 等, 向溶液中滴加 NaOH 溶液, 将溶液 pH 调至 $3.7 \leq \text{pH} < 7.8$, 使 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀并过滤; 再向所得滤液中加入 NaOH 溶液, 调节溶液 $\text{pH} \geq 11.4$, 使 Mn^{2+} 完全沉淀的同时, 残留的 Zn^{2+} 全部转化为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, 过滤可得 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀; 再用适量的稀硫酸溶解 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀后, 在 100°C 左右蒸发结晶, 出现大量晶体后, 立即趁热过滤, 洗涤、干燥, 得到 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体。

刷类型 2 物质提取或回收类工艺流程分析

1. (1) 过滤 硫酸铵



(3) B pH 为 3 左右时, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 几乎能够被完全萃取除去, 而此时 Eu^{3+} 的萃取率还较低, 可避免 Eu^{3+} 被过多萃取而损失



思路分析

废渣含 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 MnO 等物质, 向废渣中加入稀硫酸, 将 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO 转化为对应的硫酸盐, 根据题给流程可知 Ta_2O_5 与稀硫酸不反应, 操作①为过滤, 得到滤渣的主要成分为 Ta_2O_5 , 向滤渣中加入 NaOH 溶液发生反应: $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons 2\text{NaTaO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 得到 NaTaO_3 溶液, 向其中加入过量盐酸, 生成 $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 沉淀, 操作③为过滤, 得到 $\text{Ta}(\text{OH})_5$, $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 再与 SOCl_2 灼烧得到 TaCl_5 。经操作①得到的滤液中含 Eu^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等, 通过萃取操作分离出 Eu^{3+} , 向含有 Eu^{3+} 的溶液中加入氨水, 生成 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 沉淀, 过滤得到 $\text{Eu}(\text{OH})_3$, 再加热即可得到纯净的 Eu_2O_3 。

【解析】(1) 由思路分析可知, 操作②是分离 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 和溶液 A, 则该操作的名称为过滤; 萃取后的溶液中含有 Eu^{3+} 和 SO_4^{2-} , 该溶液与氨水反应生成了 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 故溶液 A 中含有的主要溶质为硫酸铵。

(2) 由思路分析可知, 滤渣的主要成分为 Ta_2O_5 , 向滤渣中加入 NaOH 溶液发生反应的离子方程式为 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{TaO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$; 灼烧时 $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 与 SOCl_2 反应得到 TaCl_5 , 该反应的化学方程式为 $2\text{Ta}(\text{OH})_5 + 5\text{SOCl}_2 \xrightarrow{\text{灼烧}} 2\text{TaCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_2$ 。

(3) 由图乙中信息可知, pH 为 3 左右时, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 几乎能够被完全萃取除去, 而此时 Eu^{3+} 的萃取率还较低, 可避免 Eu^{3+} 被过多萃取而损失, 故进行萃取最适宜的 pH 为 3 左右, B 正确。

(4) ①由图丙所示电解池装置图中 O^{2-} 的移动方向可知, 石墨作阳极, 则电源的 b 极为正极; ②由①的分析可知, 石墨作阳极, 则 Ta_2O_5 作阴极, Ta_2O_5 极发生的电极反应为 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ta} + 5\text{O}^{2-}$ 。

2. (1) 粉碎

(2) $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 当 NaOH 溶液浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 碲浸出率已经很高了, 若再增大其浓度, 碲浸出率没有明显提高, 且会导致后续在调 pH 时消耗更多的硫酸, 增加成本





45.4 g

思路分析

碱性渣的主要成分为 TeO_2 、 Na_2TeO_3 、 Na_2SeO_3 以及少量的 CuO 、 PbO 、 SiO_2 等,加入氢氧化钠溶液进行碱浸, TeO_2 转化为 Na_2TeO_3 ,由第(3)问信息可知, CuO 和 PbO 均具有一定的“两性”,碱浸时分别转化为 CuO_2^{2-} 和 PbO_2^{2-} , SiO_2 和氢氧化钠反应生成硅酸钠,浸出液中加入氯化钙溶液,与 Na_2SiO_3 、过量的氢氧化钠反应生成硅酸钙沉淀和微溶的氢氧化钙,过滤后向滤液中加入硫化钠,与 CuO_2^{2-} 、 PbO_2^{2-} 反应生成硫化铜沉淀和硫化铅沉淀,过滤后向滤液中加入硫酸,再次过滤得到 TeO_2 和含 Na_2SeO_3 的溶液,向 TeO_2 中加入氢氧化钠溶液进行溶解生成 Na_2TeO_3 ,然后电解、熔炼得到高纯碲,向含 Na_2SeO_3 的溶液中通入二氧化硫得到粗硒。

【解析】(1) 碱浸前应对碱性渣进行的操作是粉碎,目的是增大接触面积,加快碱浸时的反应速率。

(2) 由图乙可知,碱浸时合适的温度范围是 $80 \sim 90^\circ\text{C}$;由图丙可知,当 NaOH 溶液浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,碲浸出率已经很高了,若再增大其浓度,碲浸出率没有明显提高,且会导致后续在调 pH 时消耗更多的硫酸,增加成本,因此实际生产中采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,而不用更大浓度 NaOH 溶液。

(3) 由题干信息知, CuO 和 PbO 均具有一定的“两性”,碱浸时生成物类型类似于偏铝酸钠,则碱浸时 PbO 与 OH^- 反应生成 PbO_2^{2-} 和 H_2O ,反应的离子方程式为 $\text{PbO} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PbO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。

(4) 由思路分析可知,滤渣 3 的主要成分为 CuS 、 PbS ;当滤液中 Pb^{2+} 沉淀完全时,

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbS})}{c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{9 \times 10^{-29}}{1 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$$

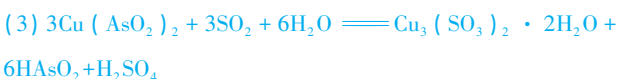
$$9 \times 10^{-24} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{则 } c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{6 \times 10^{-36}}{9 \times 10^{-24}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx$$

$$6.67 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

(5) 电解制碲时阴极上 TeO_3^{2-} 得电子生成 Te ,电极反应式为 $\text{TeO}_3^{2-} + 4\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Te} + 6\text{OH}^-$,生成了氢氧化钠,电解余液经处理后可用于碱浸和溶解 TeO_2 步骤;电解时电流为 10 A ,电解时间为 4 h ,生成碲的电流利用率为 95% ,则生成碲时转移的电子的物质的量为

$$\frac{10 \times 95\% \times 4 \times 3600}{96500} \text{ mol}, \text{生成 Te 的质量}$$

$$\text{为 } \frac{1}{4} \times \frac{10 \times 95\% \times 4 \times 3600}{96500} \text{ mol} \times 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 45.4 \text{ g}。$$

3. (1) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ **(2) 为了使砷完全沉淀**

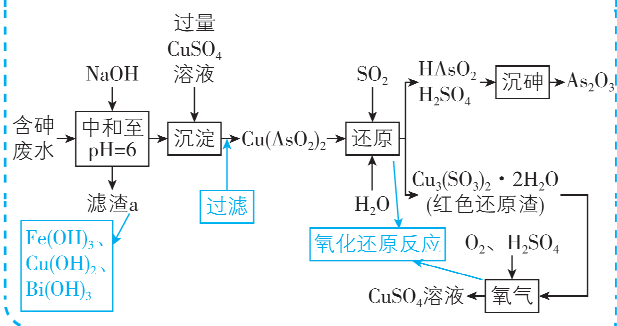
(5) 终点 pH 为 8, PFS 用量为 $4\left[\text{或 } \frac{n(\text{Fe})}{n(\text{As})} = 4\right]$



(6) 96%

$$(7) \frac{580}{N_A \times a^3} \times 10^{21}$$

思路分析



【解析】(1) 根据已知信息可分别计算 $\text{pH} = 6$ 时, 溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})$ 、 $c(\text{Cu}^{2+})$ 、 $c(\text{Bi}^{3+})$ 的大小, 经计算可知 $\text{pH} = 6$ 时 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 浓度均小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 滤渣 a 的成分是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 。

(2) “沉淀”时, 为了使砷完全沉淀, CuSO_4 溶液必须过量。

(3) “还原”时 $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ 与 H_2O 、 SO_2 反应生成 $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 HAsO_2 和 H_2SO_4 , $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可写作 $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 反应的化学方程式为 $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

(4) $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (不溶于水) “氧化”时和 O_2 、 H_2SO_4 溶液反应得到含 CuSO_4 的溶液, O 元素由 0 价下降到 -2 价, S 元素由 +4 价上升到 +6 价, 部分 Cu 元素由 +1 价升高到 +2 价, 根据得失电子守恒和电荷守恒配平离子方程式为 $2\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 3\text{O}_2 = 6\text{Cu}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

(5) PFS 除砷时, 去除率最高时的条件是终点 pH 为 8, PFS 用量为 $4\left[\text{或} \frac{n(\text{Fe})}{n(\text{As})} = 4\right]$ 。

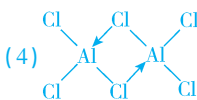
(6) 当废水中砷质量浓度为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 若实验取 75 L 含砷废水, 根据 As 守恒, 理论上生成 As_2O_3 的质量为 $\frac{75 \text{ L} \times 5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{2} \times 198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 495 \text{ g}$, As 元素的回收率为 $\frac{475.2 \text{ g}}{495 \text{ g}} \times 100\% = 96\%$ 。

(7) 由晶胞结构可知, 每个晶胞含有 4 个 Ga 和 4 个 As, 则砷化镓晶体密度为 $\frac{4 \times (70 + 75)}{N_A \times (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{580}{N_A \times a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

4. (1) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- = 2\text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

(2) 作光导纤维材料、建筑材料等 (合理即可)

(3) 3% 65 °C



(5) 5.97

(6) $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{\text{灼烧}} \text{Sc}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{CO} \uparrow$



(7) HCl、P204

思路分析

原料:主——赤泥(含有丰富的钪元素)

杂—— CaO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等目标产物: Sc_2O_3

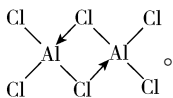
除杂元素:Ca、Fe、Si

【解析】(1) 氧化铝可溶解在碱液中, 铝土矿经碱初步溶解时所发生主要反应的离子方程式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- = 2\text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) SiO_2 不溶于盐酸, 故浸渣的主要成分是 SiO_2 , SiO_2 可用于制造光导纤维、建筑材料等。

(3) P204 浓度为 3% 时钪萃取率最大, 铁萃取率最低, 且分相容易。料液温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Sc/Fe 、 Sc/Al 的分离系数最大, 故萃取时 P204 最佳浓度及料液温度分别为 3%、 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(4) AlCl_3 常以 Al_2Cl_6 分子形式存在, 已知 Al_2Cl_6 分子中各个原子均达到 8 电子稳定结构, 则 Al_2Cl_6 分子的结构式为



(5) 反萃取时, Sc^{3+} 完全沉淀时浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}[\text{Sc}(\text{OH})_3] = c(\text{Sc}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-6} \times c^3(\text{OH}^-) = 8.00 \times 10^{-31}$, $c(\text{OH}^-) = 2 \times 10^{-\frac{25}{3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) \approx 8.03$, 则反萃液的 $\text{pH} = 14 - 8.03 = 5.97$ 。

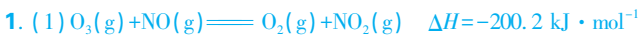
(6) 根据碳元素化合价变化特点, 草酸钪灼烧分解的化学方程式为 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{\text{灼烧}} \text{Sc}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{CO} \uparrow$ 。

(7) AlCl_3 溶液在蒸发结晶过程中生成 HCl 气体, ScCl_3 与草酸反应生成草酸钪和 HCl; 反萃取后得到反萃液, 经处理后得到的有机相为 P204, 故在流程中可循环使用的物质有 HCl、P204。



专题3 化学反应原理综合

刷类型1 单反应体系化学反应原理综合



(2) ①0.32 ②810

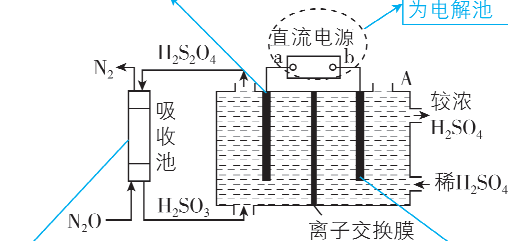
(3)c 潮湿环境下反应的活化能低于干燥环境下反应的活化能,活化能越低反应越易发生



要点图解

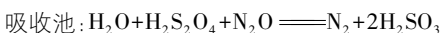
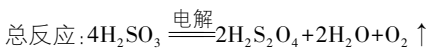
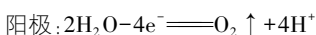
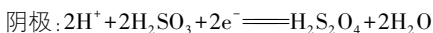
② $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的过程S元素由+4价降低为+3价,得电子,发生还原反应,为阴极

①说明装置为电解池



④ N_2O 与 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 反应生成 N_2 和 H_2SO_3

③阳极,发生氧化反应, H_2O 放电产生 O_2



【解析】(1) 根据反应过程,反应1的热化学方程式为 $\text{O}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H$, $\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ①, $\text{O}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H = +57.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ②, 反应1 = ① - ②, 则根据盖斯定律有 $\text{O}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = (-143 - 57.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -200.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) ①起始时通入 $2 \text{ mol CH}_4(\text{g})$ 和 $4 \text{ mol NO}_2(\text{g})$, 气体总压强为 120 kPa , 恒温恒容条件下, 压强之比等于气体物质的量之比, 因此甲烷的分压为 40 kPa , NO_2 分压为 80 kPa , 设前 50 min , 消耗甲烷分压为 $x \text{ kPa}$, 消耗二氧化氮的分压为 $2x \text{ kPa}$, 生成 CO_2 分压为 $x \text{ kPa}$, 生成 N_2 分压为 $x \text{ kPa}$, 生成水蒸气分压为 $2x \text{ kPa}$, 因此有 $(40 - x) + (80 - 2x) + x + x + 2x = 136$, 解得 $x = 16$,

$$\text{前 } 50 \text{ min 内平均反应速率 } v(\text{CH}_4) = \frac{16 \text{ kPa}}{50 \text{ min}} = 0.32 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}。$$

②设达到平衡时, 消耗甲烷分压为 $y \text{ kPa}$, 消耗二氧化氮的分压为 $2y \text{ kPa}$, 生成 CO_2 分压为 $y \text{ kPa}$, 生成 N_2 分压为 $y \text{ kPa}$, 生成水蒸气分压为 $2y \text{ kPa}$, 由题表可知, 200 min 时反应达到平衡状态, 因此有 $(40 - y) + (80 - 2y) + y + y + 2y = 150$, 解得 $y = 30$, 用分压表示的平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{N}_2) \cdot p^2(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CH}_4) \cdot p^2(\text{NO}_2)} = \frac{30 \times 30 \times 60^2}{10 \times 20^2} \text{ kPa} = 810 \text{ kPa}$ 。

(3) 根据图乙可知, 使用催化剂 c 时, 反应速率相对较低, 因此催化效果最差的是 c。根据图丙可知, 潮湿环境下, 反应活化能低,



反应速率快,因此活化氧的过程适宜在潮湿环境中进行。

(4) ①根据要点图解可知,左侧电极为阴极,与电源负极(a极)相连;结合阴、阳极电极反应式及右侧电极附近可得较浓 H_2SO_4 可知阳极生成的 H^+ 从右侧向左侧移动,离子交换膜为阳离子交换膜;②根据装置图可知, N_2O 与 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在吸收池中反应生成 N_2 和 H_2SO_3 ,根据得失电子守恒和原子守恒写出反应的化学方程式。

快解

起始时通入 $2 \text{ mol CH}_4(\text{g})$ 和 $4 \text{ mol NO}_2(\text{g})$, 气体总压强为 120 kPa , 恒温恒容条件下, 压强之比等于气体物质的量之比, 因此甲烷的分压为 40 kPa , NO_2 分压为 80 kPa 。根据差量法, 反应前 50 min 内, $\Delta p(\text{CH}_4) = 136 \text{ kPa} - 120 \text{ kPa} =$

16 kPa , $v(\text{CH}_4) = \frac{16 \text{ kPa}}{50 \text{ min}} = 0.32 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$; 反应达到平衡

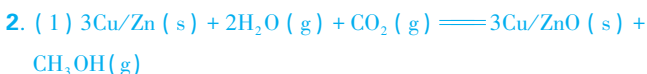
时, $\Delta p(\text{CH}_4) = p(\text{CO}_2) = p(\text{N}_2) = 150 \text{ kPa} - 120 \text{ kPa} =$

30 kPa , $p(\text{CH}_4) = 40 \text{ kPa} - 30 \text{ kPa} = 10 \text{ kPa}$, $p(\text{NO}_2) =$

$80 \text{ kPa} - 60 \text{ kPa} = 20 \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 2p(\text{N}_2) = 60 \text{ kPa}$, 用分

压表示的平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{N}_2) \cdot p^2(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CH}_4) \cdot p^2(\text{NO}_2)} =$

$\frac{30 \times 30 \times 60^2}{10 \times 20^2} \text{ kPa} = 810 \text{ kPa}$ 。



(2) AC

(3) ①升高温度 ② $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ③ 0.02

④ $\text{O}^{2-} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \right)$

(4) < 直线 n 斜率大(或直线 n 斜率绝对值小或直线 n 较 m 平缓), E_a 小, 反应速率快, 催化效率高

【解析】(1) 由题干信息知 Cu/ZnO 为该反应的催化剂, 先消耗后生成, 反应 i 中 Cu/ZnO 氧化 H_2 生成 H_2O , 结合总反应可知反应 ii 应为 Cu/Zn 还原 CO_2 生成 CH_3OH , 由总反应-反应 i $\times 3$ 即得反应 ii: $3\text{Cu/Zn}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{Cu/ZnO}(\text{s}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 。

(2) 由于二氧化碳和氢气的起始物质的量之比与化学计量数之比相同, 无论反应是否达到平衡, 二者的转化率均相等, 则二氧化碳与氢气的转化率相等不能说明反应达到平衡, A 符合题意; 该反应为放热反应, 放出的热量使体系温度升高, 体系的温度保持不变说明反应已达到平衡, B 不符合题意; 单位时间内 3 mol 氢气减少和 1 mol 水蒸气增加均代表正反应速率, 不能说明正、逆反应速率相等, 无法判断反应是否达到平衡, C 符合题意; 化学平衡状态是化学反应的最大限度, 反应限度达到最大说明正、逆反应速率相等, 反应已达到平衡, D 不符合题意。

(3) ①和实线相比, 虚线中, 反应速率加快, 氢气平衡浓度增大, 说明改变条件平衡逆向移动, 改变的条件可能是升高温度。

②该反应在 $0 \sim 4 \text{ min}$ 内消耗氢气的物质的量为 $(8 - 2.3) \text{ mol} = 5.7 \text{ mol}$, 根据热化学方程式可知生成水的物质的量为

1.9 mol, H_2O 的平均反应速率为 $\frac{1.9 \text{ mol}}{3 \text{ L} \times 4 \text{ min}} \approx 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。③反应达到平衡状态, 氢气的物质的量为 2 mol, 有三段式:

	$3\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
初始量/mol	8	6	0	0
转化量/mol	6	2	2	2
平衡量/mol	2	4	2	2

同温、同体积, 压强之比等于气体物质的量之比, 平衡时总压

$$\text{强为 } 35 \text{ MPa} \times \frac{10 \text{ mol}}{14 \text{ mol}} = 25 \text{ MPa}, K_p = \frac{\left(\frac{2}{10} \times 25\right) \times \left(\frac{2}{10} \times 25\right)}{\left(\frac{2}{10} \times 25\right)^3 \times \left(\frac{4}{10} \times 25\right)}$$

$\text{MPa}^{-2} = 0.02 \text{ MPa}^{-2}$ 。④利用均摊法, 白球的个数为 $1 + \frac{1}{8} \times 8 = 2$, 黑球个数为 4, 根据 Cu_2O 化学式知白球为 O^{2-} ; 晶胞中黑球的位置应为晶胞均分为 8 个小立方体的 4 个体心的位置, 故 d 的坐标参数为 $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$ 。

(4) 根据图示, 直线 n 较 m 平缓, 可知 E_a 小, 反应速率快, 所以催化效率高的是 n, 即 $m < n$ 。

3. (1) ① $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +551 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ② i. 压强 ii. >

(2) ①不能确定 ②反应 II 的正反应是气体分子总数减小的反应, 温度一定时, 增大压强使平衡正向移动, H_2SO_4 的物质的量增大, 体系总物质的量减小, H_2SO_4 的物质的量分数增大

(3) ①0.4 ② I^- 是 SO_2 歧化反应的催化剂, H^+ 单独存在时不具有催化作用, 但 H^+ 存在时, I^- 的催化效率更高 ③反应 B 比反应 A 速率快, d 中由反应 B 产生的 H^+ 使反应 A 速率加快

【解析】(1) ①根据盖斯定律, 反应 $a \times 2 + \text{反应 b}$ 得反应 I: $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +551 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。② i. b 反应的正反应是气体总分子数增大的反应, 压强增大, 平衡逆向移动, SO_3 的平衡转化率减小, 所以 x 表示的物理量应为压强; ii. 根据 i 可知 A、B 表示的是温度, b 反应的正反应为吸热反应, 压强相同时, 温度升高, 平衡正向移动, SO_3 的平衡转化率增大, 故 $A > B$ 。

(2) ①对于反应 II, $\Delta H_3 = -254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, 25 °C 时 $T = 298 \text{ K}$, 反应 II 正反应是气体分子总数减小的反应, 即 $\Delta S < 0$, 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 不能确定 ΔG 与 0 的大小关系, 因此不能确定反应 II 在 25 °C 时能否自发进行。②由图丙可知, 温度相同时, p_2 时 H_2SO_4 的物质的量分数大于 p_1 时, 反应 II 正反应是气体分子总数减小的反应, 增大压强平衡向正反应方向移动, H_2SO_4 的物质的量增加, 体系总物质的量减小, H_2SO_4 的物质的量分数增大, 则 $p_2 > p_1$ 。

(3) ①b 是 a 的对比实验, b 比 a 多加了 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, a 与 b 中 KI 浓度应相等, 则 $n = 0.4$ 。②对比 a 与 b, 加入 H^+ 可以加快 SO_2 歧化反应的速率; 对比 b 与 c, H^+ 不能催化 SO_2 的歧化反应; 比较 a、b、c 可得出的结论是 I^- 是 SO_2



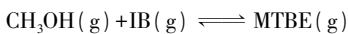
歧化反应的催化剂, H^+ 单独存在时不具有催化作用, 但 H^+ 存在时 I^- 的催化效果更好。③对比 d 和 a, d 中加入 KI 的浓度小于 a, 但 d 中多加了 I_2 , 反应 A 消耗 H^+ 和 I^- , 反应 B 消耗 I_2 , d 中溶液由棕褐色很快褪色, 变成黄色, 说明 I_2 迅速被反应, 出现浑浊较 a 快, 即歧化反应速率: $d > a$, 由此可见, 反应 B 比反应 A 速率快, 反应 B 产生 H^+ 使 $c(H^+)$ 增大, 从而使反应 A 速率加快, 进而使总反应速率加快。

4. (1) -4Q AD

(2) ①42.9% ②C ③ $K(B) > K(C) = K(A)$ ④30 13.3

【解析】(1) 该反应的 ΔH 为生成物的相对能量减去反应物的相对能量, 则 $\Delta H = (1-5) Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 N_1 、 N_2 、 N_3 三种反应历程的活化能分别为 $(6-2) Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $(9-3) Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 6Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $(10-4) Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 6Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化能越低, 反应速率越快, 则 N_1 反应速率最快, A 项错误; 能量越低越稳定, 三种过渡态中, 过渡态 1 的能量最低, 则过渡态 1 比另外两种过渡态稳定, B 项正确; 该反应的正反应为气体总分子数减小的放热反应, 则降低温度和增大压强都有利于提高反应物平衡转化率, C 项正确; N_1 、 N_2 、 N_3 三种反应历程的活化能不完全相同, 则起始投料相同时, 三种途径的反应速率也不完全相同, 同温同压下, 刚性容器中分别采用三种途径在相同条件下反应相同时间, 若反应未达到平衡, 则三种途径 MTBE 的产率不完全相同, D 项错误。

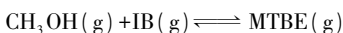
(2) ①设初始时甲醇和异丁烯的物质的量均为 1 mol, T_2 时, 由图乙可知, 反应 90 min 后反应到达 B 点, 异丁烯的转化率为 60%, 则有三段式:



起始量/mol	1	1	0
转化量/mol	0.6	0.6	0.6
90 min 量/mol	0.4	0.4	0.6

此时甲基叔丁基醚的体积分数为 $\frac{0.6}{0.4+0.4+0.6} \times 100\% \approx$

42.9%; ②该反应的正反应为放热反应, 温度越高, 反应速率越快, 越先达到平衡, 异丁醇的平衡转化率越低, 则温度: $T_1 > T_2$, A、C 两点温度相同, 但 C 点反应物浓度大, 故 C 点正反应速率大, B、C 两点反应物浓度相同, 但 C 点温度高, 故 C 点正反应速率大, 则 A、B、C 三点中, 正反应速率最大的是 C 点; ③平衡常数只与温度有关, 该反应正反应为放热反应, 温度升高平衡逆向移动, 平衡常数减小, 则 A、B、C 三点的平衡常数 $K(A)$ 、 $K(B)$ 、 $K(C)$ 从大到小的顺序为 $K(B) > K(C) = K(A)$; ④在 T_1 时, 将等物质的量的甲醇和异丁烯充入恒容密闭容器中(初始压强为 300 kPa), 则甲醇和异丁烯的初始分压均为 150 kPa, 由三段式可知:



起始分压/kPa	150	150	0
转化分压/kPa	$150 \times 80\%$	$150 \times 80\%$	$150 \times 80\%$
平衡分压/kPa	30	30	120

则甲醇的平衡分压为 30 kPa, 已知 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$, 反应的标准平



$$\text{平衡常数 } K^{\ominus} = \frac{\frac{p(\text{MTBE})}{p^{\ominus}}}{\frac{p(\text{CH}_3\text{OH})}{p^{\ominus}} \times \frac{p(\text{IB})}{p^{\ominus}}} = \frac{\frac{120}{100}}{\frac{30}{100} \times \frac{30}{100}} \approx 13.3。$$

5. (1) $-680 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) ① AC ② $<$ ③ $44.4 \frac{512}{625p_2}$

(3) $T^{\circ}\text{C}$ 时反应未达到平衡, 随温度升高, 催化剂活性降低, 反应速率减慢, 相同时间生成的 CO_2 的物质的量减少; 也可能是 $T^{\circ}\text{C}$ 时反应达到平衡, 继续升高温度, 平衡逆向移动, CO_2 的物质的量减小

(4) $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \quad \frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 97}{\rho N_A}} \times 10^{10}$

【解析】(1) ① $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ② $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由盖斯定律: ① - ② 得 $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -680 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) ① CO_2 和 N_2 初始浓度为 0, 均为生成物, 反应过程中浓度比始终保持不变, 故 CO_2 和 N_2 的浓度比保持不变不能说明反应达到平衡状态, A 符合题意; 该反应为反应前后气体分子数减小的反应, 压强不再变化, 说明反应达到平衡状态, B 不符合题意; 反应物和生成物均为气体, 总质量不变, 体积不变, 混合气体的密度始终保持不变, 故混合气体的密度不再变化不能说明反应达到平衡状态, C 符合题意; 反应物和生成物均为气体, 总质量不变, 但反应后气体总物质的量减小, 混合气体的平均摩尔质量不再变化, 说明反应达到平衡状态, D 不符合题意。② 由图甲可得相同温度下, p_2 条件下的二氧化碳的体积分数大, 增大压强, 平衡正向移动, 压强: $p_1 < p_2$; 由 a 到 b 温度升高, 对于放热反应, 平衡逆向移动, 平衡常数减小, a 、 b 两点的平衡常数: $K_a > K_b$ 。③ 设 b 点时生成 N_2 的物质的量为 $x \text{ mol}$, 则有三段式:

	$2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$			
起始量/mol	2	2	0	0
变化量/mol	$2x$	$2x$	$2x$	x
平衡量/mol	$2-2x$	$2-2x$	$2x$	x

b 点二氧化碳的体积分数为 $\frac{2x}{2-2x+2-2x+2x+x} \times 100\% = 25\%$,

$x = \frac{4}{9}$, b 点 CO 的转化率为 $\frac{\frac{4}{9} \times 2}{2} \times 100\% \approx 44.4\%$; 平衡时,

$\text{CO}(\text{g})$ 为 $\frac{10}{9} \text{ mol}$, $\text{NO}(\text{g})$ 为 $\frac{10}{9} \text{ mol}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 为 $\frac{8}{9} \text{ mol}$, $\text{N}_2(\text{g})$

为 $\frac{4}{9} \text{ mol}$, 平衡时气体总物质的量为 $\frac{32}{9} \text{ mol}$, b 点的 $K_p =$

$$\frac{\frac{\frac{4}{9}}{\frac{32}{9}} p_2 \times \left(\frac{\frac{8}{9}}{\frac{32}{9}} p_2 \right)^2}{\left(\frac{\frac{10}{9}}{\frac{32}{9}} p_2 \right)^2 \times \left(\frac{\frac{10}{9}}{\frac{32}{9}} p_2 \right)^2} = \frac{512}{625p_2}。$$



(4) 由图丙可知, d 位于右侧面的面心, 则 d 的坐标参数为 $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。晶胞中 Zn 原子数目 $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, S 原子数目为 4, 所以化学式为 ZnS, 设晶胞棱长为 a cm, 晶体的密度 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times 97}{a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则 $a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 97}{\rho N_A}}$, 两个最近 S 原子之间的距离为面对角线长的一半, 即 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{4 \times 97}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}$ 。

刷有所得

ZnS 晶胞与金刚石晶胞类似, 在 ZnS 晶胞中, 晶胞参数为 a cm,

则两个最近 S 原子之间的距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ cm, 两个最近 Zn 原

子之间的距离也为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ cm, S 和 Zn 原子之间的最近距离

为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ cm。

刷类型 2 多反应体系化学反应原理综合

1. (1)+58.1 (2) ACD (3) C

(4) ① $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ② $\frac{300}{p^2}$ ③ 33.3%

【解析】(1) Ⅲ. $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -99.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应Ⅱ+反应Ⅲ=反应Ⅰ=目标反应的逆反应, 由盖斯定律可求得 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
 $\Delta H_4 = -(\Delta H_2 + \Delta H_3) = -(+41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 99.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +58.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 由(1)中 $\Delta H_4 > 0$ 可知 CO_2 加氢合成甲醇时, 主反应是放热反应, 副反应是吸热反应, 控制温度在 300°C 左右, 是为了提高反应速率, A 正确; 温度升高, 主反应平衡逆向移动, 平衡转化率降低, B 错误; 控制温度为 300°C 左右, 此时催化剂的活性高, C 正确; 由于有副反应发生, 因此该温度下可能主反应催化剂选择性好, D 正确。

(3) 该过程中可以得到副产物 CO 和 CH_2O , 其中得到副产物 CH_2O 的相对能量差较大, 说明生成副产物 CH_2O 的活化能较大, 故获得副产物 CH_2O 的量较少, A 错误; 催化剂不能改变化学反应的反应热, B 错误; 该历程中相对能量差最大(不含副反应)的变化过程为 $^*\text{CO} + ^*\text{OH} + ^*\text{H} \longrightarrow ^*\text{CO} + ^*\text{H}_2\text{O}$, C 正确。

(4) ① 设平衡时主反应中消耗 $x \text{ mol}$ 二氧化碳, 由题意对主反应列三段式:

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始量/mol	4	6	0	0
变化量/mol	x	$3x$	x	x
平衡量/mol	$4-x$	$6-3x$	x	x

副反应反应前后气体总分子数不变, 则由相同条件下压强之

比等于气体总物质的量之比可知: $\frac{6+4}{(4-x) + (6-3x) + x + x} =$

$\frac{p}{0.8p}$, 解得 $x = 1$, 主反应生成的 $c(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$c_{\text{总}}(\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则副反应生成的 $c(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

CO 的浓度变化量也是 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v(\text{CO}) = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{20 \text{ min}} =$

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。② 由以上分析可知, 副反应消耗的 CO_2

和 H_2 以及生成的产物均为 2 mol , 则平衡时体系中 CO_2 的物质的

量为 $(4-1-2) \text{ mol} = 1 \text{ mol}$, H_2 的物质的量为 $(6-3-2) \text{ mol} =$

1 mol , CH_3OH 的物质的量为 1 mol , H_2O 的物质的量为 3 mol ,

CO 的物质的量为 2 mol , 则平衡时各气体的平衡分压为

$p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) = p(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{1}{1+1+1+3+2} \times 0.8p = 0.1p$,

$p(\text{H}_2\text{O}) = 0.3p$, 则主反应的 $K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} =$

$\frac{0.1p \times 0.3p}{0.1p \times (0.1p)^3} = \frac{300}{p^2}$ 。③ 平衡时, CH_3OH 的选择性 =

$\frac{\text{CH}_3\text{OH 平衡浓度}}{\text{CO}_2 \text{ 的转化浓度}} \times 100\% = \frac{1}{1+2} \times 100\% \approx 33.3\%$ 。

2. (1) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



(2) ①吸收二氧化碳有利于两反应平衡正向移动,从而提高甲烷的转化率 ②CD ③7

(3) < P 点有分子筛膜,分离出水有利于平衡正向移动,从而提高甲醇的产率

【解析】(1) 1 g (即 0.5 mol) H_2 燃烧生成 $H_2O(g)$ 放热 121 kJ,

可得热化学方程式: I. $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$

$\Delta H_1 = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1 mol $H_2O(l)$ 蒸发吸热 44 kJ, 可得

II. $H_2O(l) = H_2O(g)$ $\Delta H_2 = +44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表示 H_2 燃

烧热的热化学方程式为 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ ΔH ,

该反应可由 I - II 得到, 由盖斯定律可知 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) ①加入多孔 CaO, 可以吸收反应 II 生成的二氧化碳, 使反应 II 的平衡正向移动, 从而降低 CO 的浓度, 有利于反应 I 的平衡正向移动, 从而提高甲烷的转化率。②加催化剂只能影响反应速率, 对平衡无影响, 不能提高甲烷平衡转化率, A 错误; 增加 $CH_4(g)$ 用量, 甲烷的平衡转化率降低, B 错误; 移除 $H_2(g)$, 可使反应正向进行, 从而提高甲烷的平衡转化率, C 正确; 恒温恒压, 通入惰性气体, 容器容积增大, 相当于减小体系压强, 平衡向气体分子数增大的方向移动, 有利于反应 I 正向进行, 从而提高甲烷的平衡转化率, D 正确。③500 °C、恒压(p_0)条件下, 1 mol $CH_4(g)$ 和 1 mol $H_2O(g)$ 反应达到平衡时, $CH_4(g)$ 的转化率为 0.5, $CO_2(g)$ 的物质的量为 0.25 mol, 结合反应列式:

	$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$			
起始量/mol	1	1	0	0
转化量/mol	0.5	0.5	0.5	1.5
	$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$			
起始量/mol	0.5	0.5	0	1.5
转化量/mol	0.25	0.25	0.25	0.25
平衡量/mol	0.25	0.25	0.25	1.75

平衡时体系中含有 0.5 mol CH_4 、0.25 mol H_2O 、0.25 mol CO 、0.25 mol CO_2 、1.75 mol H_2 , 气体总物质的量为 3 mol, 则反

$$\text{应 II 的平衡常数 } K_p = \frac{\frac{1.75}{3}p_0 \times \frac{0.25}{3}p_0}{\frac{0.25}{3}p_0 \times \frac{0.25}{3}p_0} = 7。$$

(3) 由图可知当温度高于 210 °C 后, 随温度升高, 甲醇的平衡产率降低, 说明升高温度平衡逆向移动, 则逆反应为吸热反应, 该反应为放热反应, ΔH 小于 0, P 点有分子筛膜, 能将水分离, 水为生成物, 分离出水有利于平衡正向移动, 从而提高甲醇的产率。

3. (1) -1 838 (2) <

(3) ①催化剂活性下降(或副反应增多) ②W ③活性位点被覆盖, 降低催化剂活性或使催化剂中毒

$$(4) \text{①C } \text{②}75\% \frac{\left(p_0 \times \frac{2.9}{10.7}\right)^5 \times \left(p_0 \times \frac{4.2}{10.7}\right)^6}{\left(p_0 \times \frac{1.2}{10.7}\right)^4 \times \left(p_0 \times \frac{1}{10.7}\right)^6}$$

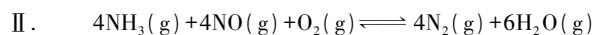
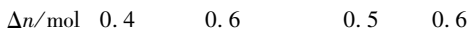
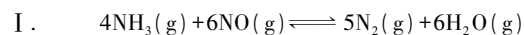
【解析】(1) 令 $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ $\Delta H = +180.5 \text{ kJ} \cdot$

mol^{-1} 为反应 III, 反应 II - 反应 III = 反应 I, 依据盖斯定律, 推知 $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H = (-1\ 657.5 - 180.5)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1\ 838\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以 $a = -1\ 838$ 。

(2) 反应 I 正向为放热反应, 升高温度, 逆反应速率增大的程度比正反应速率增大的程度更大, 则 $k_{\text{逆}}$ 增大倍数大于 $k_{\text{正}}$, 故 $m < n$ 。

(3) ①选择 $\text{Cu}_{0.15}\text{MnCeTiO}_x$, $180 \sim 260\ ^\circ\text{C}$ 时, NO 转化率随温度升高逐渐增大, 温度高于 $260\ ^\circ\text{C}$ 时转化率下降, 由相同温度下 $\text{W}_{0.15}\text{MnCeTiO}_x$ 对应的 NO 转化率可知, 此时反应未达到平衡, 则可能是温度过高, 催化剂的活性下降, 也可能是副反应增多; ②结合图像, 可知 $\text{W}_{0.15}\text{MnCeTiO}_x$ 在温度相对较低时催化效率已较高, 且对应 NO 的转化率较高、 N_2 的选择性高、 N_2O 的生成量相对较低, 故最佳催化剂为 $\text{W}_{0.15}\text{MnCeTiO}_x$; ③催化剂表面出现 NH_4HSO_4 结晶, 晶体会覆盖活性位点, 降低催化剂活性或使催化剂中毒, 催化效率降低。

(4) ①反应 I、II 反应前后气体总分子数均改变, 且体系中物质均为气体, 反应过程中混合气体的总质量保持不变, 但混合气体的物质的量改变, 故当混合气体的平均摩尔质量保持不变时, 反应 I、II 达到平衡, A 正确; 反应 I、II 中, 参加反应的 $n(\text{NH}_3) : n(\text{NO})$ 不同, 当 $n(\text{NH}_3) : n(\text{NO})$ 保持不变时, 则 $n(\text{NH}_3)$ 、 $n(\text{NO})$ 不再改变, 反应达到平衡, B 正确; 反应 I 中有 $12\ \text{mol}$ N—H 键断裂的同时, 有 $5\ \text{mol}$ $\text{N} \equiv \text{N}$ 键断裂时反应达到平衡, 反应 II 中, 当有 $12\ \text{mol}$ N—H 键断裂的同时, 有 $4\ \text{mol}$ $\text{N} \equiv \text{N}$ 键断裂时反应达到平衡, C 错误; NO 的分压保持不变, 则体系中 NO 的浓度不再改变, 反应 I、II 达到平衡, D 正确。②反应开始时通入 $4\ \text{mol}$ NH_3 、 $4\ \text{mol}$ NO、 $2\ \text{mol}$ O_2 , 达到平衡后测定 O_2 转化率为 30% , 体系中 NH_3 为 $1.2\ \text{mol}$, 则参加反应的 O_2 为 $0.6\ \text{mol}$, 参加反应的 NH_3 为 $2.8\ \text{mol}$, 则反应 I 消耗 $n(\text{NH}_3) = 2.8\ \text{mol} - 0.6 \times 4\ \text{mol} = 0.4\ \text{mol}$, 据此列式:



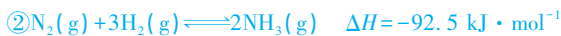
平衡时, $n(\text{NH}_3) = 1.2\ \text{mol}$, $n(\text{NO}) = (4 - 3)\ \text{mol} = 1\ \text{mol}$, $n(\text{O}_2) = (2 - 0.6)\ \text{mol} = 1.4\ \text{mol}$, $n(\text{N}_2) = (0.5 + 2.4)\ \text{mol} = 2.9\ \text{mol}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 4.2\ \text{mol}$, $n(\text{总}) = (1.2 + 1 + 1.4 + 2.9 + 4.2)\ \text{mol} = 10.7\ \text{mol}$, 其中 NO 的转化率为 $\frac{(2.4 + 0.6)\ \text{mol}}{4\ \text{mol}} \times$

$100\% = 75\%$; 反应 I 的 $K_p = \frac{p^5(\text{N}_2) \times p^6(\text{H}_2\text{O})}{p^4(\text{NH}_3) \times p^6(\text{NO})}$, $p(\text{N}_2) = p_0 \times$

$\frac{n(\text{N}_2)}{n(\text{总})} = p_0 \times \frac{2.9}{10.7}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = p_0 \times \frac{4.2}{10.7}$, $p(\text{NH}_3) = p_0 \times \frac{1.2}{10.7}$,

$p(\text{NO}) = p_0 \times \frac{1}{10.7}$, 所以 $K_p = \frac{\left(p_0 \times \frac{2.9}{10.7}\right)^5 \times \left(p_0 \times \frac{4.2}{10.7}\right)^6}{\left(p_0 \times \frac{1.2}{10.7}\right)^4 \times \left(p_0 \times \frac{1}{10.7}\right)^6}$ 。

4. (1) ① H_2 较少时, NO 主要被还原为 N_2O (合理即可)



(2) ① A ② 可能 ③ 0.11 0.12

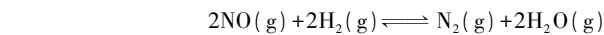
(3) 还原 $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$



【解析】(1) ①根据题中信息,随着加入氢气体积分数的增加,还原产物中 N 的价态逐渐降低,根据题图甲可知,当加入氢气的体积分数在 $0.5 \times 10^{-3} \sim 0.75 \times 10^{-3}$ 时,NO 转化率基本为 100%,而氮气和氨气的体积分数仍呈增加趋势,NO 中 N 显 +2 价, N_2 中 N 显 0 价, NH_3 中 N 显 -3 价,因此可能是当氢气较少时,NO 主要被还原为 N_2O 等,随着 H_2 体积分数增大,NO 的转化率基本不变,产物中 N_2O 减少, N_2 、 NH_3 体积分数增大。②根据盖斯定律可知, $\frac{II \times 5 - I}{2}$ - “脱硝”反应可得反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\Delta H = \frac{5 \times \Delta H_3 - \Delta H_2}{2}$ -

$$\Delta H_1 = \left(\frac{-484 \times 5 + 1025}{2} + 605 \right) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -92.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

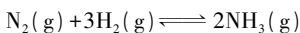
(2) ①该过程发生的反应为“脱硝”反应和 N_2 与 H_2 反应生成 NH_3 ,都是气体分子数减少的放热反应,恒温恒容状态下,随着反应正向进行,气体分子数减小,压强降低,而绝热过程中,反应刚开始时,虽然气体分子数减小,但温度升高,气体压强有一段增大的过程,随后逐渐减小,因此根据图像可知,曲线 X 表示绝热容器中的压强变化,曲线 Y 表示恒温容器中的压强变化。②反应均为放热反应,相比于恒温过程,绝热过程中体系温度升高,反应速率快且反应进行的程度相对较小,先达到平衡,温度升高,相对恒温容器中的平衡逆向移动,平衡时压强更大,因此 a 点可能已达到平衡。③曲线 Y 表示恒温过程,恒温条件下反应达到平衡时 NO 的转化率为 60%,开始时体系总压强为 9 kPa, $n(\text{NO}) : n(\text{H}_2) = 1 : 2$,则 $p(\text{NO}) = 3 \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2) = 6 \text{ kPa}$,设生成的 NH_3 的分压为 $2x \text{ kPa}$,列式:



起始压强/kPa	3	6	0	0
----------	---	---	---	---

转化压强/kPa	3×0.60	1.8	0.9	1.8
----------	-----------------	-----	-----	-----

平衡压强/kPa	1.2	$4.2 - 3x$	$0.9 - x$	1.8
----------	-----	------------	-----------	-----



转化压强/kPa	x	$3x$	$2x$
----------	-----	------	------

平衡压强/kPa	$0.9 - x$	$4.2 - 3x$	$2x$
----------	-----------	------------	------

平衡时总压强为 $(1.2 + 4.2 - 3x + 0.9 - x + 1.8 + 2x) \text{ kPa} = 7.1 \text{ kPa}$,则 $x = 0.5$,从开始到平衡时用分压表示的氢气消耗速率为

$$\frac{(1.8 + 3 \times 0.5) \text{ kPa}}{30 \text{ min}} = 0.11 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}; \text{平衡时 } p(\text{NO}) = 1.2 \text{ kPa}、$$

$$p(\text{H}_2) = (4.2 - 1.5) \text{ kPa} = 2.7 \text{ kPa}、p(\text{H}_2\text{O}) = 1.8 \text{ kPa}、$$

$$p(\text{N}_2) = (0.9 - 0.5) \text{ kPa} = 0.4 \text{ kPa}, K_p = \frac{p(\text{N}_2) \cdot p^2(\text{H}_2\text{O})}{p^2(\text{H}_2) \cdot p^2(\text{NO})} =$$

$$\frac{0.4 \text{ kPa} \times (1.8 \text{ kPa})^2}{(2.7 \text{ kPa})^2 \times (1.2 \text{ kPa})^2} \approx 0.12 \text{ kPa}^{-1}。$$

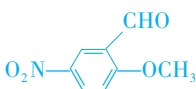
(3) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 极氧气得电子生成 H_2O_2 ,发生还原反应,电极反应式为 $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ 。



专题4 有机化学的合成与推断

题组1

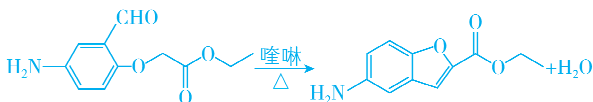
1. (1) 对硝基苯酚(或4-硝基苯酚) 取代反应



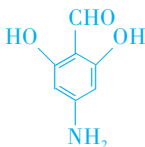
(2) 保护酚羟基

(3) 中和生成的 HCl, 有利于反应正向进行, 提高产品产率

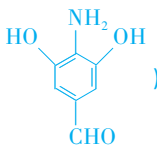
(4) 醚键、酯基



(5) 16

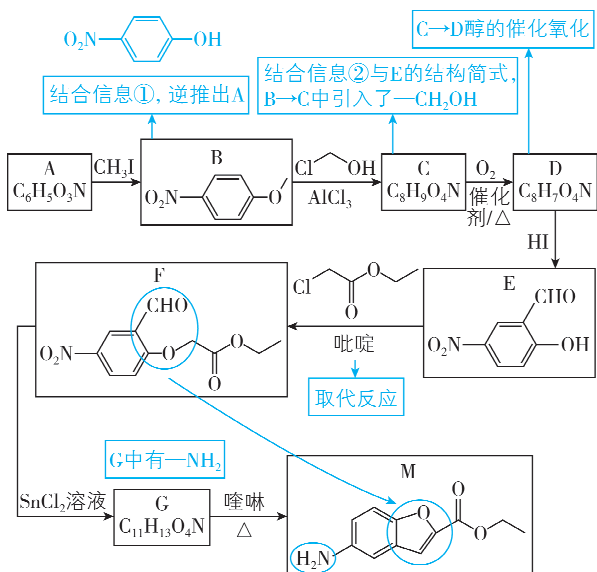


(或

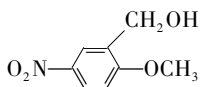
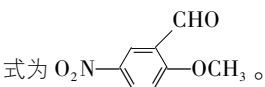


)

思路分析

【解析】(1) 由思路分析可知, A 的结构简式为 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$,

则 A 的化学名称为对硝基苯酚(或4-硝基苯酚); 由 B 生成

C 的化学方程式为 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 + \text{ClCH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 + \text{HCl}$, 反应类型为取代反应; D 的结构简式为 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ 。

(2) 由题图可知, A→B 将酚羟基转化为—OCH₃, 而 D→E 又将—OCH₃ 转化为酚羟基, 故设计这两步反应的目的是保护酚羟基, 防止在 C→D 的转化过程中将酚羟基氧化。

(3) 由 E 生成 F 的反应中除了生成 F 之外还生成 HCl, 吡啶

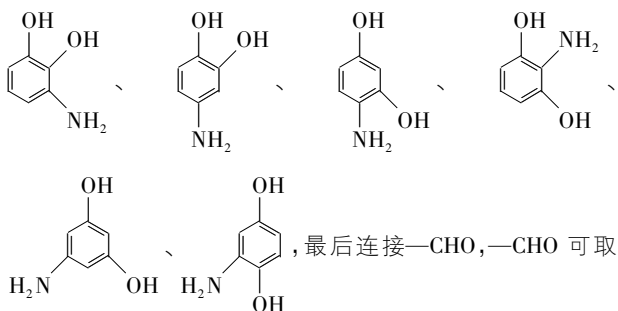


是一种有机碱,能够中和生成的 HCl ,有利于反应正向进行,提高产品产率。

(4)由题图中 M 的结构简式可知, M 中含氧官能团的名称为醚键、酯基;由 G 生成 M 发生了已知信息③的反应,该反应的化学方程式为



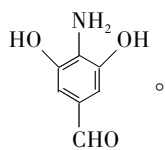
(5)由题图中 B 的结构简式可知 B 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$,不饱和度为 5,若 B 的同分异构体同时满足①分子中含有氨基、②苯环上连有 4 个取代基,则 4 个取代基为 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 和两个 $-\text{OH}$,故先考虑两个羟基的位置关系有邻、间、对三种,再连接氨基,则分别有 2 种、3 种和 1 种:



代的位置分别有 3 种、3 种、3 种、2 种、2 种、3 种,故符合条件的 B 的同分异构体一共有 $3+3+3+2+2+3=16$ 种,其中核磁

共振氢谱中有 4 组吸收峰的结构简式为

或



刷有所得

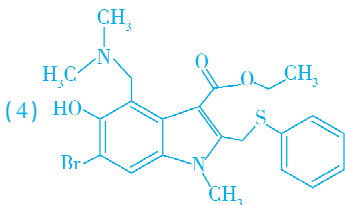
当苯环上连四个取代基时,结合“定一移一”法,分两种情况判断同分异构体的数目。

四个取代基两两相同时(2 个 $-\text{X}$, 2 个 $-\text{Y}$),可以先确定 2 个 $-\text{X}$ 的位置,再确定 1 个 $-\text{Y}$ 的位置,结合对称性确定剩下 1 个 $-\text{Y}$ 的位置,2 个 $-\text{X}$ 位于邻位,则 2 个 $-\text{Y}$ 有 4 种位置关系;2 个 $-\text{X}$ 位于间位,则 2 个 $-\text{Y}$ 有 4 种位置关系;2 个 $-\text{X}$ 位于对位,则 2 个 $-\text{Y}$ 有 3 种位置关系,共 11 种。

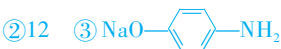
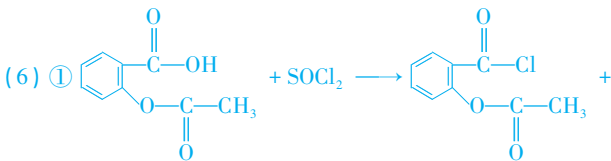
当只有两个相同的取代基时(2 个 $-\text{X}$, 1 个 $-\text{Y}$, 1 个 $-\text{Z}$),先确定两个 $-\text{X}$ 的位置,再确定 $-\text{Y}$ 的位置,2 个 $-\text{X}$ 处于邻位时, $-\text{Y}$ 的位置有 2 种;2 个 $-\text{X}$ 处于间位时, $-\text{Y}$ 的位置有 3 种;2 个 $-\text{X}$ 处于对位时, $-\text{Y}$ 的位置有 1 种;最后确定 $-\text{Z}$ 的位置,共有 $2 \times 3 + 3 + 2 + 2 + 1 \times 3 = 16$ 种。



2. (1) 酯基 (2) 保护酚羟基 取代反应 (3) C

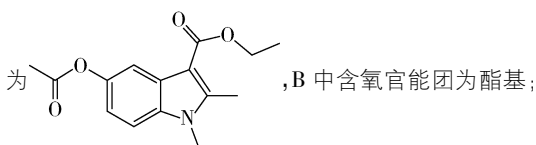


(5) 增强药物的水溶性



思路分析

A→B: 酚羟基与 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 发生取代反应, B 的结构简式

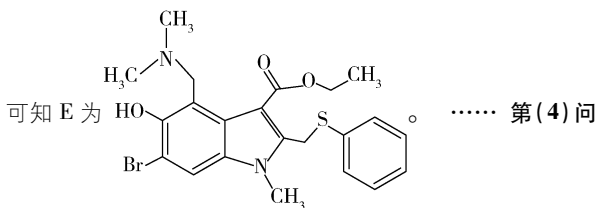


..... 第(1)问

B→C: 对比 B、C 的结构可知, B 与 Br_2 发生的是取代反应;

C→D: 重新生成了酚羟基, 所以 A→B 的目的是保护酚羟基; 第(2)问

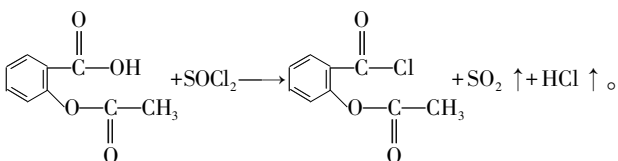
D→E→F: 结合 D 和 F 的结构及反应条件和 E 的分子式,



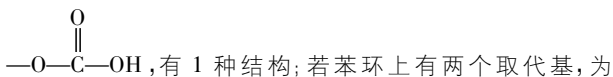
【解析】(3) 核磁共振氢谱可以确定不同化学环境的氢原子种类, 质谱可以确定相对分子质量, 红外光谱可以确定化学键、官能团种类, 原子光谱可用于元素定性和定量分析, 故可以确认巯基的方法为红外光谱, 选 C。

(5) 根据题意可知 E 和 HCl 反应生成盐, 可以增强药物的水溶性。

(6) ① 反应 1 中羧基中的一 OH 被氯原子取代, 反应物按物质的量之比 1:1 反应, 且其中一种生成物为常见的酸性氧化物, 根据元素守恒可知该物质应为 SO_2 , 则化学方程式为



② 符合条件的结构中, 若苯环上只有一个取代基, 为





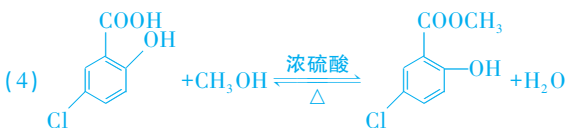
—OH 和—COOH, 或—OH 和—OOCH, 都有邻、间、对 3 种位置关系, 除去

外还有 5 种结构; 若苯环上有三个取代基: —CHO、—OH 和—OH, 采用“定二移一”法, 先确定两个—OH 的位置, 二者在苯环上有邻、间、对三种位置关系, 再连接—CHO, 分别有 2、3、1 种结构, 共 6 种, 综上所述, 共有 $1+5+6=12$ 种符合条件的结构。③对比图乙中 X 前、后的物质可知, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 中酚羟基转化为一ONa, 氨基转化为酰胺基, 为了避免酚羟基发生酯化反应, 反应 2 应是 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 与 NaOH 的反应, 则 X 为 $\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 。

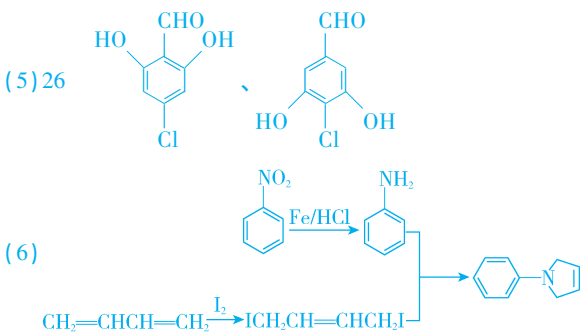
3. (1) 2-羟基苯甲酸(或邻羟基苯甲酸或 α -羟基苯甲酸) 醚键、酯基

(2) 给氯代反应定位并控制氯代数目

(3) Na_2CO_3 可消耗反应生成的 HCl, 有利于反应⑦的进行

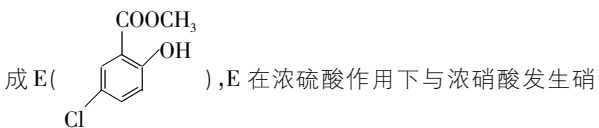
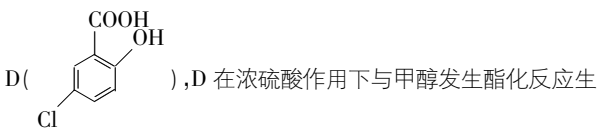
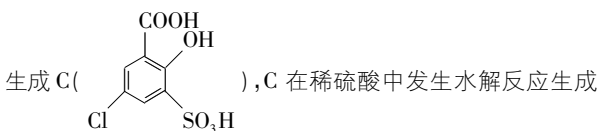
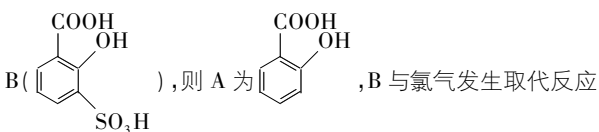


取代反应(或酯化反应)




思路分析

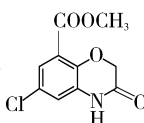
由题图可知, A 与浓硫酸发生取代反应生成



化反应生成 F, F 在 HCl、Fe 作用下发生还原反应生成 G, G 与 ClCH_2COCl 发生取代反应生成 H, H 与一碘甲烷发生取代反应生成 I, I 与氢氧化钠的乙醇溶液反应后, 酸化得到 J。

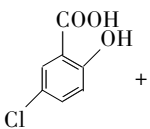


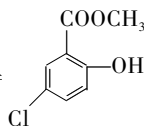
【解析】(1) 由思路分析可知, A 的结构简式为 , 其名称为 2-羟基苯甲酸(或邻羟基苯甲酸或 α -羟基苯甲酸);

H 的结构简式为 , 分子中除酰胺键外, 其他含氧官能团为醚键、酯基。

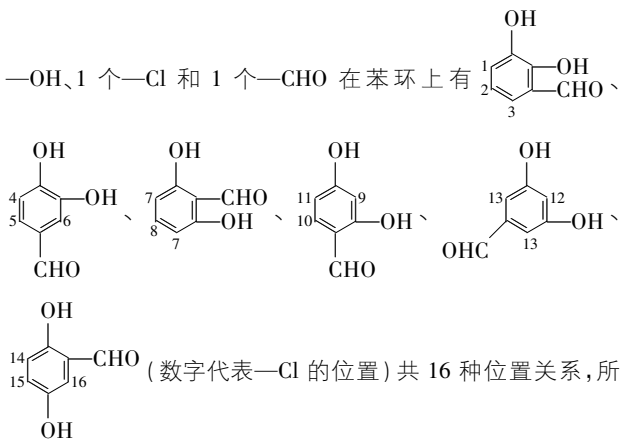
(2) 酚羟基邻位和对位上的氢原子易被取代, 设计反应①和③的目的是给氯代反应定位并控制氯代数目。

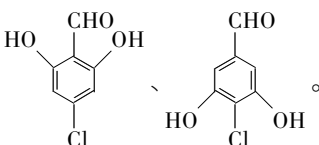
(3) 由思路分析可知, 反应⑦为 G 与 ClCH_2COCl 发生取代反应生成 H 和氯化氢, 加入的碳酸钠与反应生成的氯化氢反应, 有利于反应⑦的进行。

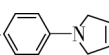
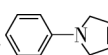
(4) 由思路分析可知, 反应④的化学方程式为 

$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}}$  + H_2O , 该反应为取代反应或酯化反应。

(5) D 的同分异构体能发生银镜反应, 与氯化铁溶液发生显色反应, 说明分子中苯环上的取代基为 1 个 $-\text{OH}$ 、1 个 $-\text{Cl}$ 和 1 个 $-\text{OOCH}$, 或 2 个 $-\text{OH}$ 、1 个 $-\text{Cl}$ 和 1 个 $-\text{CHO}$, 其中 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 和 $-\text{OOCH}$ 在苯环上有 10 种位置关系, 2 个

$-\text{OH}$ 、1 个 $-\text{Cl}$ 和 1 个 $-\text{CHO}$ 在苯环上有  (数字代表 $-\text{Cl}$ 的位置) 共 16 种位置关系, 所以共有 26 种满足条件的结构, 其中核磁共振氢谱有 3 组峰

的结构简式为 .

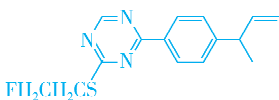
(6) 由目标产物的结构简式可知, 由硝基苯和 1,3-丁二烯制备  的合成步骤为硝基苯在 HCl 、 Fe 作用下发生还原反应生成苯胺, 1,3-丁二烯与碘发生加成反应生成 $\text{ICH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{I}$, 苯胺与 $\text{ICH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{I}$ 发生类似反应⑧的取代反应生成 , 据此写出合成路线。



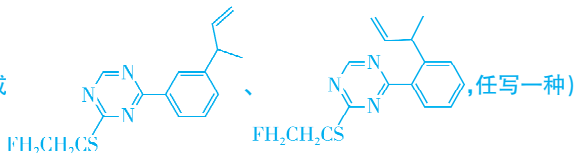
(2) 3

(3) $\text{H}:\ddot{\text{I}}:$

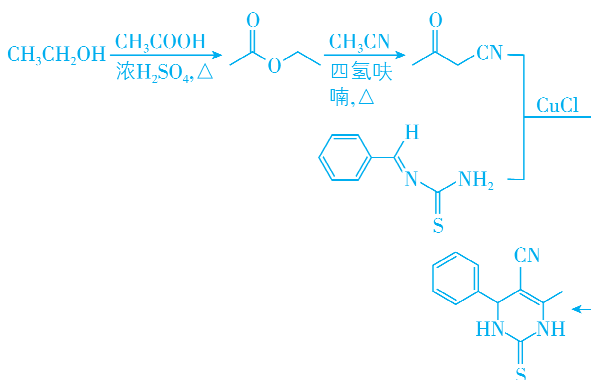
(4) 24



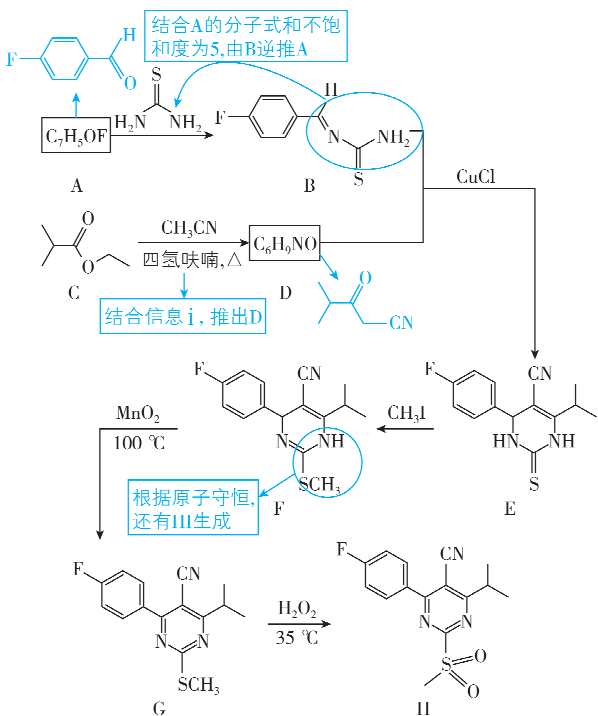
(或



(5)



思路分析





【解析】(1) 由思路分析可知 A 为 $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$, 则 A 中官能团名称为醛基、碳氟键; 根据 C 的结构简式可知化学名称为 2-甲基丙酸乙酯或异丁酸乙酯。

(2) 根据 E 的结构简式可知, 其中饱和碳原子采取 sp^3 杂化, 苯环碳原子和双键中的碳采取 sp^2 杂化, 碳氮三键中的碳采取 sp 杂化, 共有 3 种杂化方式。


(3) 对比 E 和 F 的结构简式可知, 其转化过程中另一生成物



为 HI, 其电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{I}}:$ 。

(4) 根据 F 的结构简式, 其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SF}$, F 的同分异构体含有  和  两个六元环且二者直接相连, 则侧链

共含有 6 个碳原子, 还差 1 个不饱和度, 可以使溴的四氯化碳溶液褪色说明侧链上含有碳碳双键, 两个六元环上均只有一条侧链,


$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 与  连接, 则另一个侧链上含有 4 个碳原子

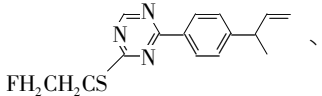
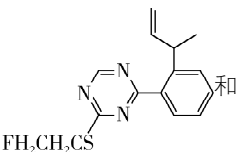
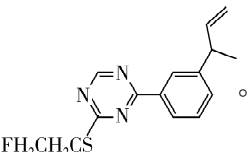
且含有 1 个碳碳双键, 可能的结构有 $-\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、

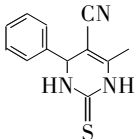
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\textstyle |}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\overset{\textstyle |}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 、

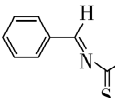

$\text{H}_2\text{C}=\overset{\textstyle |}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\overset{\textstyle |}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 、
 CH_3

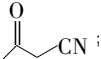
$-\text{CH}_2-\overset{\textstyle |}{\text{C}}=\text{CH}_2$, 共 8 种结构, 则可以理解为苯环上有两个支链, 另一个支链为

 , 每一组在苯环上都有邻、间、对三种位置关系, 则一共有 $3 \times 8 = 24$ 种结构, 其中含有手性碳原子的结构简式为

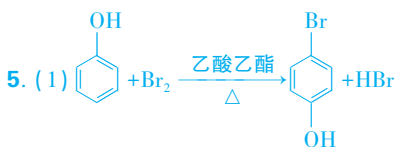
、
 和 。

(5) 结合反应 $\text{B} + \text{D} \longrightarrow \text{E}$, 根据逆推法,  由

 和  合成; 根据信息 i, 乙酸乙酯和

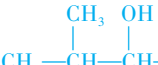
CH_3CN 反应生成 ; 在浓硫酸和加热的条件下乙酸和

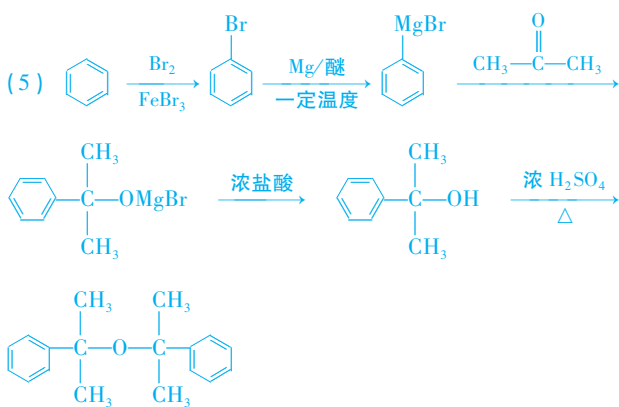
乙醇反应生成乙酸乙酯, 据此写出合成路线。



(2) 保护酚羟基 乙二醇

(3) (酚) 羟基、醚键 

(4) 16  (或

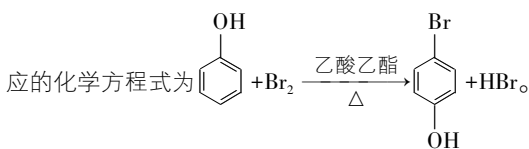
**思路分析**

由 D 的结构及 A 的分子式可知 A 为苯酚, A→B 的反应为酚羟基对位氢原子被溴原子取代, 生成对溴苯酚; B→D 反应中三甲基氯硅烷与酚羟基发生取代反应, 其作用是保护酚羟基; D 发生已知信息 I 的反应得到 F; 由 C 和 G 的结

构可推知 E 的结构为 , G→H 中乙二醇与 G 中一个

酮羰基缩合, 可保护该酮羰基; F 和 H 发生已知信息 II 的反应生成 I; I 发生消去反应生成 K, K 催化加氢生成 L, L→M 中 L 发生已知信息 III 中的第二步反应, 生成 M (), 据此分析解答。

【解析】(1) 根据分析可知 A 为苯酚, B 为对溴苯酚, 在乙酸乙酯存在条件下加热, 苯酚发生取代反应生成对溴苯酚, 反



(2) 由合成流程可知, B→D 反应中三甲基氯硅烷与酚羟基发生取代反应, 三甲基氯硅烷的作用是保护酚羟基, 与此类似, 在 G→H 反应中乙二醇与 G 中一个酮羰基缩合, 乙二醇的作用是保护酮羰基。

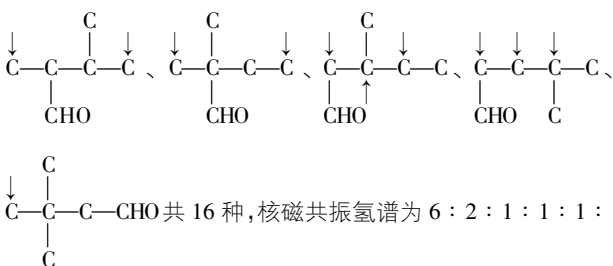
(3) 由 L 的结构简式可知, L 中的官能团有(酚)羟基、醚键;

由思路分析可知 M 的结构简式为

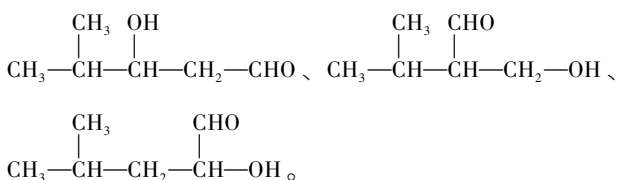
(4) 该有机物含有醛基和羟基, 另外有 5 个碳形成的碳链, 且


含两个甲基, 其同分异构体的种类为

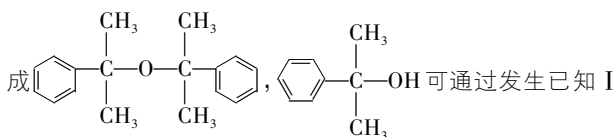
部分氢原子, 箭头指向为羟基位置, 下同)、



1,且含有 1 个手性碳原子的有机物结构简式为



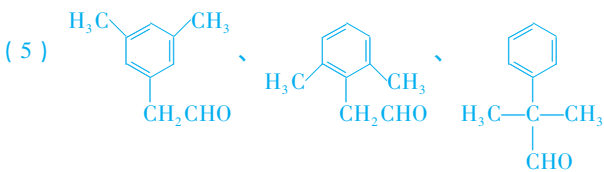
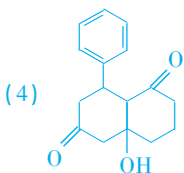
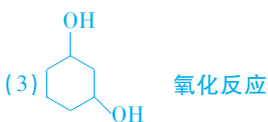
(5) 由题给条件可知, 两分子  分子间脱水可生



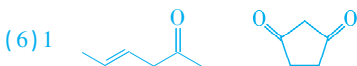
和已知 II 的反应来制备, 据此写出合成路线。


题组 2

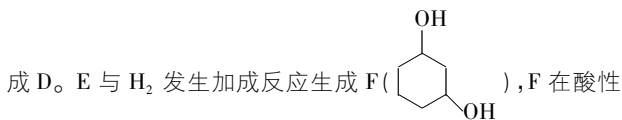
1. (1) 苯甲醛 (2) 碳碳双键、羟基



等(任写两种)

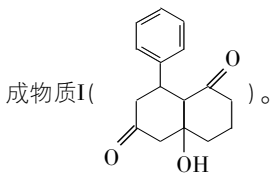


【解析】A 的分子式是 C_7H_6O , 为芳香族化合物, 结合 B 的结构可知, A 的结构简式是  $-CHO$, 名称为苯甲醛。苯甲醛与 CH_3CHO 在碱性条件下加热, 先发生加成反应, 再发生消去反应生成 B, B 与 CH_3MgBr 反应生成 C, C 被催化氧化生





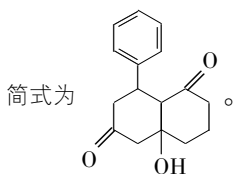
条件下被氧化生成 G, D 与 G 发生加成反应生成 H, H 环化形成



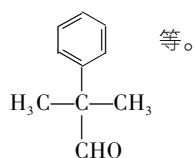
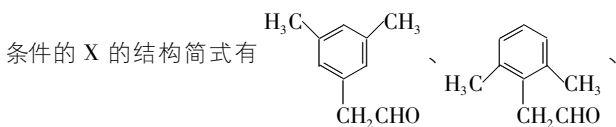
(2) 根据物质 C 结构简式可知所含官能团名称是碳碳双键、羟基。

(3) F 被酸性重铬酸钾氧化生成 G, 故 F 生成 G 的反应类型是氧化反应。

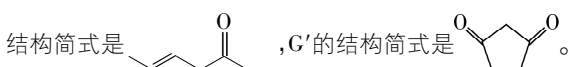
(4) H 环化形成 I, 已知 I 的分子中: ①含有三个六元环; ②不含甲基; ③含有两个酮羰基, 结合 I 的分子式可知, I 的结构



(5) 芳香族化合物 X 是 C 的同分异构体, 可发生银镜反应, 说明分子中含有醛基; 分子中有五种不同化学环境的氢。符合上述

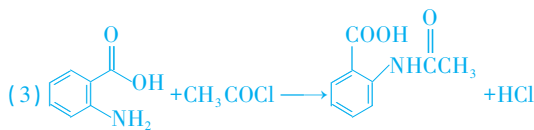


(6) 根据 H 结构简式可知 H 分子中只含有 1 个手性碳原子, 即与苯环连接的 C 原子; 如果要合成化合物 H', 则相应的 D'



2. (1) 羧基、氨基、碳氯键

(2) $-\text{CH}_3$ (或甲基) 还原反应



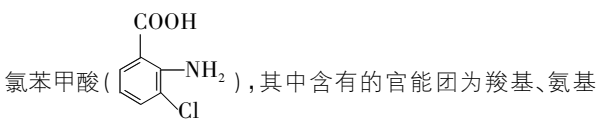
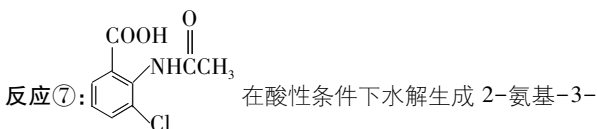
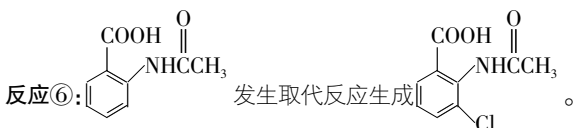
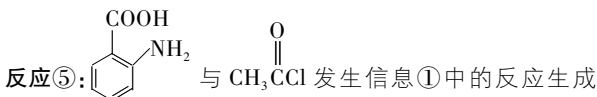
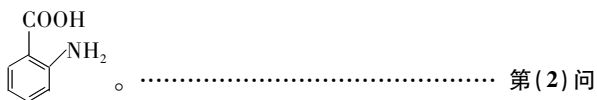
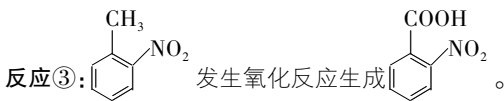
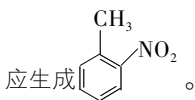
(5) 占位, 减少 $-\text{NHCCH}_3$ 对位 (5 号位) 上 H 原子的取代



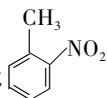
思路分析

反应①: 苯与 RCl 发生信息②中的反应生成甲苯, 因此 R 为 $-\text{CH}_3$ 。 第(2)问

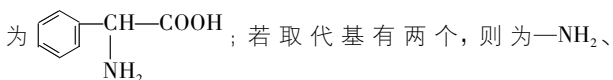
反应②: 甲苯与浓硫酸和浓硝酸在加热条件下发生硝化反



和碳氯键。 第(1)问

【解析】(4) 由分子中含有苯环, 相对分子质量比 

大 14, 可知分子式为 $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, 能与碳酸氢钠反应, 则分子中含有羧基, 此外分子中还含有一 NH_2 。若取代基只有一个, 则



一 CH_2COOH 或一 COOH 、一 CH_2NH_2 , 各有邻、间、对 3 种位置关系, 共 $3+3=6$ 种结构; 若取代基有三个, 则为一 CH_3 、一 COOH 、一 NH_2 , 固定任意两个取代基在苯环上相邻、相间、相对的位置, 再移动第三个取代基, 分别有 4、4、2 种位置关系,

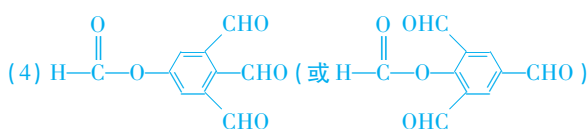
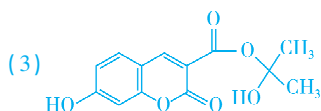


共有 10 种结构;综上所述共有 17 种符合条件的结构,其中核磁共振氢谱有五组峰且峰面积之比为 2:2:2:2:1 的结构简式有 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 两种。

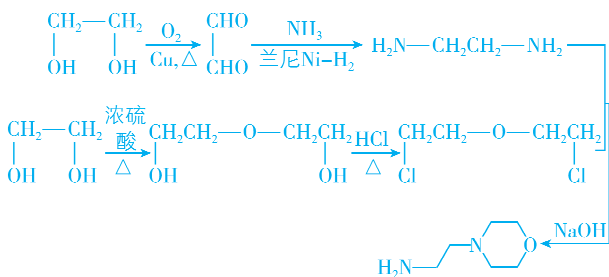
(5) 由题图可知产率提高的原因是一 SO_3H 占位,减少了

—NHCCH_3 对位(5 号位)上 H 原子的取代,从而减少副产物的生成。

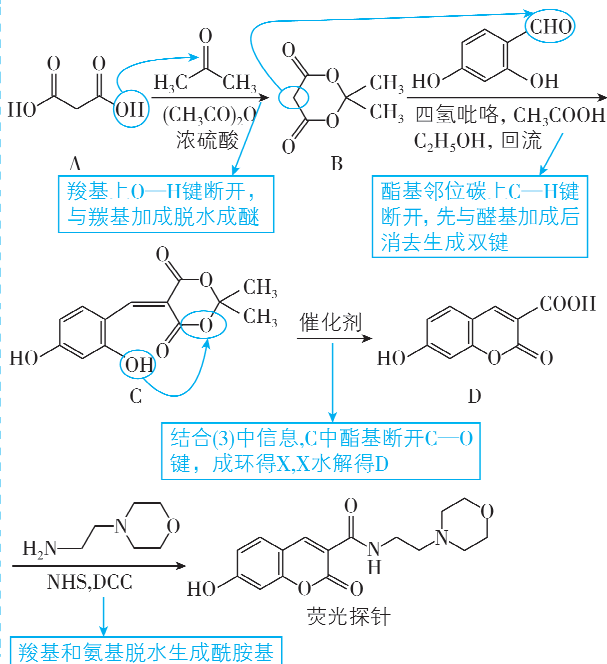
3. (1) 消去反应 (2) sp^2 、 sp^3



(5)



思路分析

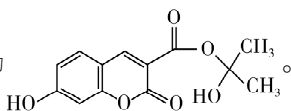


【解析】(1) 由思路分析可知, $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 过程中发生反应的类型依次是加成反应、消去反应。

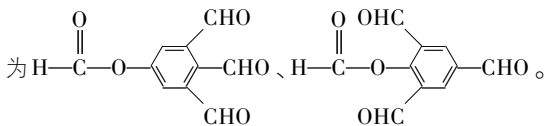
(2) B 分子中饱和碳原子为 sp^3 杂化,酯基碳原子为 sp^2 杂化。

(3) $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 需经历 $\text{C} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{D}$ 的过程,比较 C、D 结构可知,C 中酯基和酚羟基成环得到中间体 X,X 与 C 互为同分异构体,

则 X 的结构简式为



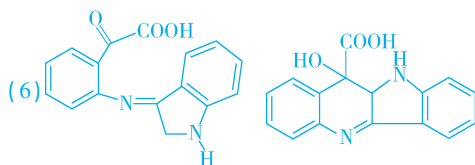
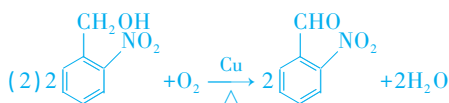
(4) D 中含有 5 个氧,除苯环外不饱和度为 4,还有 4 个碳,其同分异构体同时满足下列条件:①能发生银镜反应,分子中只有 4 种不同化学环境的氢,则该同分异构体含有醛基且结构对称性高;②水解后的产物才能与 FeCl_3 溶液发生显色反应,则该同分异构体含有酯基且水解后能形成酚羟基;该同分异构体的结构可以



(5) 乙二醇氧化后得到乙二醛,发生已知反应引入氨基得到 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$; 乙二醇在浓硫酸催化作用下分子间脱水生成 $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$,再和 HCl 发生取代反应引入

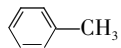
氯原子,后和 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 反应生成目标产物,据此写出合成路线。

4. (1) 邻硝基甲苯(或 2-硝基甲苯) 酮羰基、羟基



思路分析

结合 A 的分子式和 E 的结构可知, A 的结构简式为



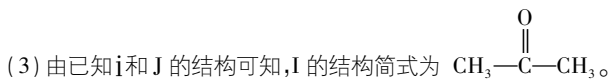
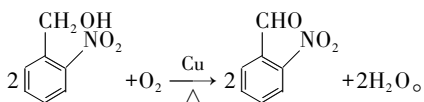
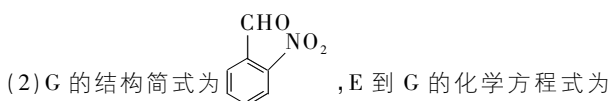
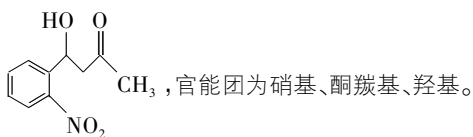
结合 E 的结构,苯环上两个取代基位于邻位,

则 B 的结构简式为 , D 的结构简式为

G 的结构简式为 ,结合已知信息 i 可知 I 的结构

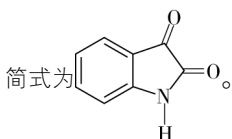
简式为 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 。

【解析】(1) 由思路分析可知, B 的结构简式为 , 则 B 的名称为邻硝基甲苯(或 2-硝基甲苯); J 的结构简式为

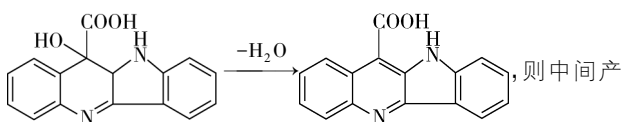
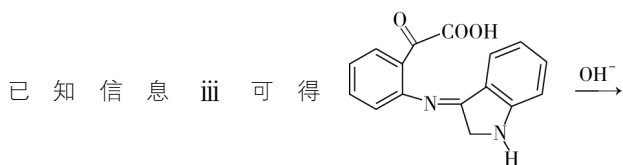
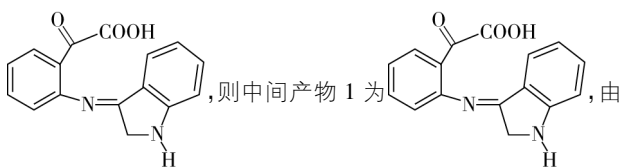
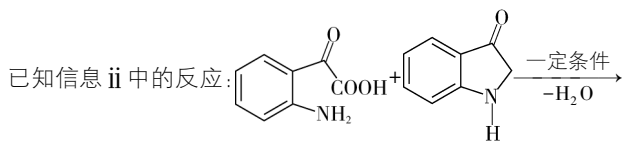
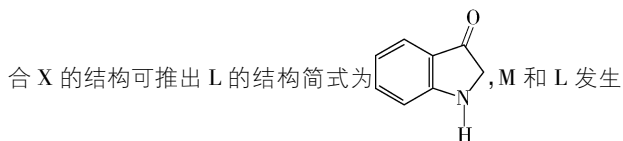
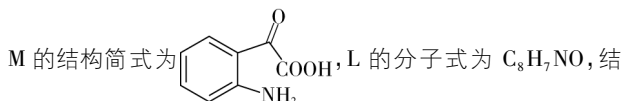


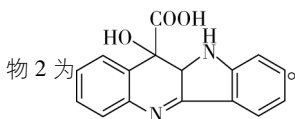
(4) E 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$, Q 为 E 的同分异构体, 含有酰胺基且苯环上有三个取代基, 则除含酰胺基外还含有 2 个羟基, 苯环上有三个取代基且有两个取代基相同的结构有 6 种, 酰胺基有两种结构, 分别为 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{NHCHO}$, 故满足条件的结构共有 12 种。

(5) K 的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$, 分子中除苯环外还含有一个五元环, 结合 $\text{X} \rightarrow \text{K} + \text{L}$ 的反应条件和 X 的结构可推出 K 的结构



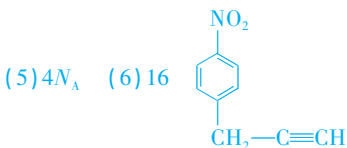
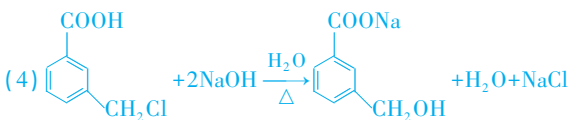
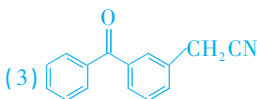
(6) M 的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$, 结合 $\text{K} \rightarrow \text{M}$ 的反应条件可知





5. (1) 间甲基苯甲酸(或 3-甲基苯甲酸)

(2) 羧基、碳氯键 取代反应



思路分析

B 和 NaCN 反应生成 C, C 与 SOCl_2 反应生成 D, 根据 B、D

的结构简式和 C 的分子式可知 C 是

和苯反应生成 E, 根据 E 的分子式, 由 F 的结

构简式逆推, 可知 E 的结构简式为

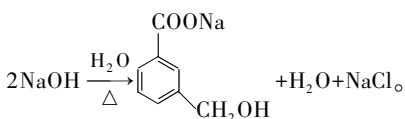
【解析】(1) A 的化学名称为间甲基苯甲酸或 3-甲基苯甲酸。

(2) 由结构简式可知, B 中含有官能团的名称为羧基、碳氯键; B→C 过程中 B 中氯原子被—CN 取代, 反应类型是取代反应。

(3) 由思路分析可知, E 的结构简式为

(4) B 与 NaOH 水溶液加热时卤素原子发生水解, 且羧基

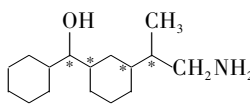
与 NaOH 反应生成羧酸钠, 化学方程式为



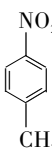
(5) F 与 H₂ 完全加成后的产物为

手性碳原子是指与四个各不相同原子或基团相连的碳原子,




 分子中手性碳原子的个数为 4 (用“*”标记), 则 1 mol 加成产物中手性 C 的数目为 $4N_A$ 。

(6) H 为 C 的同分异构体, 符合条件: ①除苯环外不含其他环状结构; ②含有硝基, 且直接连在苯环上; 若含有 2 个取代基, 则为一 NO_2 、一 $\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$ 或一 NO_2 、一 $\text{C}\equiv\text{C—CH}_3$, 均有邻、间、对 3 种结构, 共 6 种; 若有 3 个取代基, 则为一 NO_2 、一 $\text{C}\equiv\text{CH}$ 、一 CH_3 , 有 10 种结构; 所以符合条件的同分异构体有 16 种; 其中核磁共振氢谱有四组峰, 且峰面积之比为

2 : 2 : 2 : 1 的结构简式为
 
 。



化学非选择题综合训练卷 1

27. (1) 有利于 Pd 与 Al_2O_3 的分离(或减少酸用量)(4) 对环境产生较大污染(或耗酸量大或腐蚀性强或氧化效率低) NaClO_3 (6) ①负 ② H_2

思路分析

对废 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米催化剂进行“预处理”， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经焙烧部分转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；处理后，加入足量盐酸和 NaClO_3 进行酸浸和氧化，Pd 转化为 PdCl_4^{2-} ，残留的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化为 Al^{3+} ，发生反应的离子方程式为 $3\text{Pd} + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 11\text{Cl}^- \longrightarrow 3\text{PdCl}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ ， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不与酸反应，过滤酸浸后的固液混合物， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以滤渣的形式除去，得到含有 PdCl_4^{2-} 、 Al^{3+} 的滤液；向滤液中加入过量 Al，Al 从 PdCl_4^{2-} 中置换出 Pd，再进行过滤，得到主要含有 Al^{3+} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 ClO_3^- 的滤液①，得到的固体主要含有 Pd 和过量的 Al；加入盐酸将过量的 Al 除去，再次过滤，得到主要含有 Al^{3+} 、 Cl^- 、 H^+ 的滤液②和粗 Pd；向粗 Pd 中加入盐酸和 NaClO_3 ，将 Pd 溶解转化为 PdCl_4^{2-} ，向得到的溶液中加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， PdCl_4^{2-} 转化为 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，再加入盐酸， $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 转化为 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ 沉淀，过滤后，对 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ 进行“焙烧”得到较高纯度的 Pd。

【解析】(1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不与酸反应，“预处理”的主要目的是将部分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，在“酸浸”时以沉淀的形式除去，有利于 Pd 与 Al_2O_3 的分离。

(2) 根据思路分析，“酸浸”时，Pd 转化为 PdCl_4^{2-} 的离子方程式为 $3\text{Pd} + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 11\text{Cl}^- \longrightarrow 3\text{PdCl}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 根据思路分析，“滤液①”主要含有 Al^{3+} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 ClO_3^- ，“滤液②”中主要含有 Al^{3+} 、 Cl^- 、 H^+ ，二者都含有的主要溶质为 AlCl_3 。

(4) “粗 Pd”溶解时，可用稀 HNO_3 替代 NaClO_3 ，但缺点是使用硝酸作氧化剂会生成氮氧化物，对环境产生较大污染且硝酸腐蚀性强，根据后续计算可知其氧化效率低，耗酸量大；稀硝酸作氧化剂时转化为一氧化氮，1 mol HNO_3 转移

3 mol 电子，即 1 g 硝酸参与反应得到 $\frac{1 \text{ g}}{63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 3 \approx$

0.048 mol 电子； NaClO_3 作氧化剂转化为 PdCl_4^{2-} ，1 mol NaClO_3 转移 6 mol 电子，即 1 g NaClO_3 参与反应得到

$\frac{1 \text{ g}}{106.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 6 \approx 0.056 \text{ mol}$ 电子，两者相比， NaClO_3 的氧

化效率更高。

(5) “沉淀”时, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 转化为 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ 沉淀, 其化学方程式为 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons [\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

(6) ① BrO_3^- 能在负载 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米催化剂的电极表面快速转化为 Br^- , 溴元素的化合价降低, 得电子, 发生还原反应, 负载 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米催化剂的电极作阴极, 与电源的负极相连。② 电流密度越大, 电催化效率越高, 酸性条件下, 电流密度过大时, 进入阴极的电子过多, 多余的电子来不及被 BrO_3^- 得到转化为 Br^- , 电解质溶液中的氢离子会结合多余的电子, 发生副反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$ 。

28. (1) 缺少尾气吸收装置

(2) 有红棕色气体生成 防止反应液暴沸冲出冷凝管或防止反应放热过多引起危险, 防止反应混合液温度过高造成硝酸分解等

(3) AD

(4) 不饱和 恒温蒸发结晶

(5) 酚酞试液 75%

【解析】(1) 该反应有 NO_2 气体生成, 图中实验装置的不足之处为缺少尾气吸收装置。

(2) 该反应有 NO_2 气体生成, 步骤②中标志着反应已经开始的现象是有红棕色气体生成。

(3) 该反应中硝酸作氧化剂, 可替代硝酸的试剂为酸性 KMnO_4 溶液或酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, AD 可选。

(4) 介稳区表示己二酸溶液处于饱和状态, 稳定区表示己二酸溶液处于不饱和状态。重结晶时, 实验室常根据直线 EHI 从溶液中获取己二酸晶体, 温度不变, 增大己二酸的浓度, 对应的实验操作为恒温蒸发结晶、过滤。

(5) 己二酸为弱酸, 乙二酸与 NaOH 以物质的量之比 1:2 恰好完全反应后生成乙二酸钠, 其水溶液显碱性, 故滴定时所选用的指示剂为酚酞试液, 己二酸为二元弱酸, 与 NaOH 反应的关系式为 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \sim 2\text{NaOH}$, 平均消耗 NaOH 标准溶液的体积为 20.00 mL, 则己二酸的物质的量为

为 $\frac{0.02 \text{ L} \times 0.150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2} = 0.0015 \text{ mol}$, 己二酸的纯度为

$\frac{0.0015 \text{ mol} \times 146 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.292 \text{ g}} \times 100\% = 75\%$ 。

29. (1) -286

(2) $\frac{0.95 \times 0.95}{9.05 \times 0.05}$

(3) 反应速率较低 发生副反应, 如苯酚被氧化

(4) 不能 温度过高, 催化剂活性降低

(5) CD (6) $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{256 \times 10^{30}}{\rho b N_A} + c^2}$

【解析】(1) $6\text{C}(\text{s}, \text{石墨}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ ①, $2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ ②, $12\text{C}(\text{s}, \text{石墨}) + 6\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons$



$2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ ③, 根据盖斯定律, 由 $③ \times \frac{1}{2} - ① - ② \times \frac{1}{2}$ 得目标

反应, 因此 $\Delta H = \frac{1}{2}\Delta H_3 - \Delta H_1 - \frac{1}{2}\Delta H_2 = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 平衡时 N_2 的浓度为 $0.95 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 的浓度为 $0.95 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 C_6H_6 、 N_2O 变化的浓度为 $0.95 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 N_2O 的起始浓度为 $(0.95 + 0.05) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 苯和 N_2O 的投料比为 $10:1$, 则 C_6H_6 的起始浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则达到平衡时 C_6H_6 的浓度为 $9.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 制

备苯酚反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{N}_2) \cdot c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})}{c(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot c(\text{N}_2\text{O})} = \frac{0.95 \times 0.95}{9.05 \times 0.05}$ 。

(3) 温度过低, 化学反应速率低, 造成苯酚单位时间内的产率低; 苯酚容易被氧气氧化, 反应时间过长, 苯酚可能被氧化, 造成产率降低。

(4) 催化剂影响化学反应速率, 但对平衡移动无影响, 使用催化剂不能提高反应物的平衡转化率; 已知 475°C 下反应仍未达到平衡, 此时的苯酚产率比 450°C 时的低, 可能的原因是温度过高, 催化剂的活性降低。

(5) 根据题给三个步骤, O^* 在反应中先生成, 后被消耗, 为反应的中间产物, 不是催化剂, 故 A 错误; ②为慢反应, 慢反应的活化能最大, 故 B 错误; 利用反应速率之比等于化学计量数之比可得反应速率 $v(\text{N}_2\text{O}) = v(\text{N}_2)$, 故 C 正确; 发生反应的碰撞为有效碰撞, 第二步反应慢, 说明二者的碰撞仅部分有效, 故 D 正确。

(6) 根据均摊法, 一个晶胞中含有 Ca^{2+} 的数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 1 =$

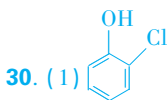
2, 含有 C_2^{2-} 的数目为 $4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$, 则一个晶胞中包含 2

个 CaC_2 , 所以一个晶胞的质量 $m = \frac{2}{N_A} \times 64 \text{ g} = \frac{128}{N_A} \text{ g}$, 又 $\rho =$

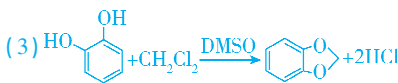
$\frac{m}{V} = \frac{128}{a^2 b N_A \times 10^{-30}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则 $a = \sqrt{\frac{128 \times 10^{30}}{\rho b N_A}}$, 因此 m 位置的

钙离子与 P 位置的碳原子之间的距离为 $\sqrt{\frac{1}{2}a^2 + \frac{1}{4}c^2} \text{ pm} =$

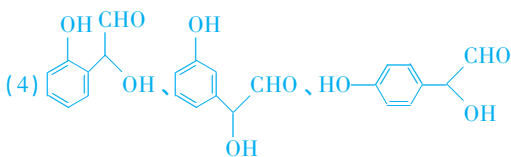
$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{256 \times 10^{30}}{\rho b N_A} + c^2} \text{ pm}$ 。



NaOH 、 HNO_3 、 AgNO_3 醚键 (2) sp^2

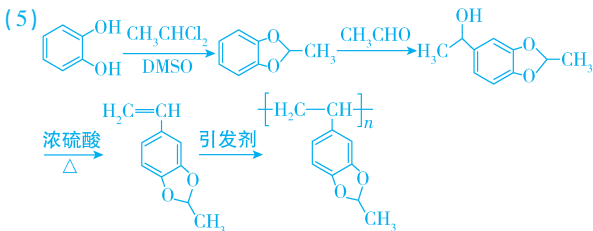


加成反应






(写 1 个即可)



思路分析


由苯酚出发合成吡贝地尔,结合 B 的结构简式和第一步的反应


条件,可推出 A 的结构简式为 ;B 至 C 是酸化过程,C

的结构简式为 ;由 C、D 的结构简式和已知信息①可

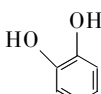
推出 X 为 CH_2Cl_2 ,D 与 HCHO 发生加成反应生成 E,E 与 HCl 发

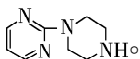
生取代反应生成 F,根据吡贝地尔的结构和已知信息②,可推出

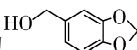
F 到吡贝地尔发生取代反应,Y 的结构简式为 。

【解析】(1) 由思路分析可知,A 为 ;A 中的非含氧官能团为碳氯键,检验方法为将少量样品与 NaOH 溶液在试管中混合共热,充分反应并冷却后,向溶液中加入稀 HNO_3 酸化,再滴加 AgNO_3 溶液,若有白色沉淀产生,则证明有氯原子,所用试剂的先后顺序为 NaOH 、 HNO_3 、 AgNO_3 ;根据 F 的结构简式,其含有的含氧官能团的名称为醚键。

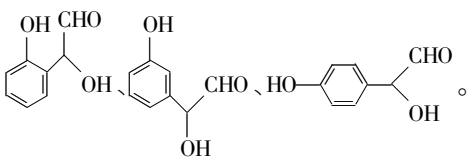
(2) B 中苯环上的碳原子采取 sp^2 杂化。

(3) C 的结构简式为 ,结合反应条件及已知信息①可写出 C 转化为 D 的化学方程式;D 与 HCHO 发生加成反应生成 E;根据思路分析可知 Y 的结构简式为




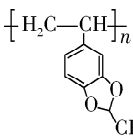
(4) E 的结构简式为 ,G 与 E 互为同分异构体,遇 FeCl_3 溶液显色,说明有酚羟基;能发生银镜反应,说明有

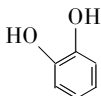
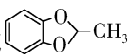
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 结构;含有一个手性碳原子,则有一个连有 4 个不同的原子或原子团的饱和碳原子,满足上述条件的结构有

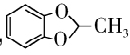
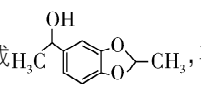




(5) C 的结构简式为 , 与 1,1-二氯乙烷、乙醛同为

原料合成 , 合成的方案可先类比 $C \rightarrow D$,

 先与 1,1-二氯乙烷生成 , 再类比

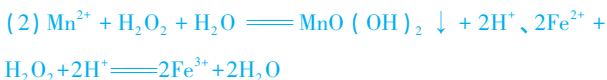
$D \rightarrow E$,  与乙醛反应生成 , 再通

过消去反应和加聚反应得到产物, 具体合成路线见答案。



化学非选择题综合训练卷 2

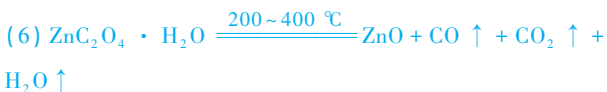
27. (1) 4



(3) 加入的 ZnO 与氢离子反应, 水解平衡 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ 右移, 使 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去

(4) $3 < \text{pH} < 5.5$

(5) 否 若先加入 ZnS , 会将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 使铁元素难以除去



【解析】(1) “酸浸”步骤中发生的离子反应有 $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$, 共有 4 个。

(2) “除锰”步骤中, H_2O_2 将 Mn^{2+} 氧化为 $\text{MnO}(\text{OH})_2$, 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 反应的离子方程式分别为 $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+$ 、 $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(4) 通常认为溶液中的离子浓度小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 沉淀完全。常温下, 当 $c(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{OH}^-) =$

$$\sqrt[3]{\frac{10^{-38}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 则 } c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$$

$10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 3$, 因此, 当 $c(\text{Fe}^{3+}) < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{pH} > 3$ 。由于溶液中 $c(\text{Zn}^{2+}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

当 Zn^{2+} 开始生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀时, 溶液中的 $c^2(\text{OH}^-) =$

$$\frac{K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{1.2 \times 10^{-17}}{1.2} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 10^{-17} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}, \text{ 因}$$

此 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{10^{-17}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-\frac{17}{2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $c(\text{H}^+) =$

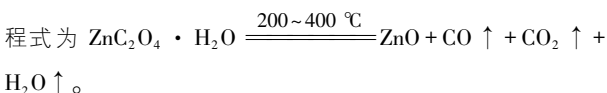
$$\frac{10^{-14}}{10^{-\frac{17}{2}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-\frac{11}{2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 因此当 } \text{Zn}^{2+} \text{ 开始生成 } 10^{-\frac{17}{2}}$$

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀时, $\text{pH} = \frac{11}{2} = 5.5$ 。为使 Fe^{3+} 沉淀完全而 Zn^{2+}

不沉淀, 应该控制 pH 的范围是 $3 < \text{pH} < 5.5$ 。

(5) 该设计不合理, 若先加入 ZnS , 会将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ 与 $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ 相近, 使铁元素难以除去。

(6) $18.9 \text{ g ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的物质的量为 0.1 mol , M 点时剩余固体的质量为 17.1 g , 减少的质量为 0.1 mol 水的质量, 则 M 点固体为 $0.1 \text{ mol ZnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 加热温度在 $200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 生成的两种碳的氧化物分别为 CO 和 CO_2 , N 点得到 8.1 g 固体, 为 0.1 mol ZnO , 因此, $M \rightarrow N$ 的化学方



28. (1) ①afg(或 gf) debch



②吸收 N_2O 中混有的 HNO_3 、 HCl 和水蒸气

③ $\text{SnCl}_2 + \text{N}_2\text{O} + (x+1)\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{N}_2 + 2\text{HCl}$

④继续通入 N_2O 至三颈烧瓶冷却后,关闭分液漏斗活塞防止 B 中液体倒吸入 C 中

(2) ①蒸馏烧瓶 $\text{ClO}^- + 2\text{N}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + 3\text{N}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$

②平衡压强、使液体顺利流下;减小测定气体体积时的误差

③ $\frac{0.13(V_1 - V_2)}{3mV_m} \times 100\%$

思路分析

根据反应原理,向 SnCl_2 与盐酸混合液中加入稀硝酸,反应产生一氧化二氮,利用 D 中的碱石灰吸收 N_2O 中混有的 HNO_3 、 HCl 和水蒸气, N_2O 进入装置 C 中与 NaNH_2 反应制备 NaN_3 ,B 用于防止 E 中水蒸气进入 C 中干扰实验,E 用于尾气处理。

【解析】(1) ①由思路分析可知,按气流方向,题述装置合理的连接顺序为 afg(或 gf)debch;②D 的作用为吸收 N_2O 中混有的 HNO_3 、 HCl 和水蒸气;③由信息可知, N_2O 有强氧化性,E 中 SnCl_2 与 N_2O 反应生成 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀的化学方程式为 $\text{SnCl}_2 + \text{N}_2\text{O} + (x+1)\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{N}_2 + 2\text{HCl}$;④C 处充分反应后,停止加热,为防止倒吸,需继续进行的操作是继续通入 N_2O 至三颈烧瓶冷却后,关闭分液漏斗活塞。

(2) ①由装置图知,仪器 F 的名称为蒸馏烧瓶,其中发生 NaClO 与 NaN_3 生成 N_2 的反应,离子方程式为 $\text{ClO}^- + 2\text{N}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + 3\text{N}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$;②管 q 的作用为平衡压强、使液体顺利流下,并能减小测定气体体积时的误差;③由题给数据知,生成 N_2 的体积为 $(V_1 - V_2)$ mL,由关系式 $2\text{NaN}_3 \sim 3\text{N}_2$ 得

NaN_3 的物质的量为 $\frac{(V_1 - V_2) \times 10^{-3} \text{ L}}{V_m \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{2}{3}$,则产品中 NaN_3 的质

量分数为 $\frac{\frac{(V_1 - V_2) \times 10^{-3} \text{ L}}{V_m \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{2}{3} \times 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m \text{ g}} \times 100\% =$

$\frac{0.13(V_1 - V_2)}{3mV_m} \times 100\%$ 。

29. (1) -164.0 (2) $0.48 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$

(3) 吸收热量 $\cdot \text{OH} + \cdot \text{H} = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

(4) 1 增加投料时 H_2O 的占比(或及时移出产物)

(5) ① $\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ②300~400 °C 之间,温度对甲烷的生成速率影响比催化剂大,因此温度升高,化学反应速率加快,甲烷生成速率加快

(6) $8 \frac{688}{a^3 N_A} \times 10^{21}$

【解析】(1) 由题意可得热化学方程式: a. $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) =$



$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律, $4a + 2c - b$ 得 $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Delta H_1 = -164.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 恒温恒容时, 气体的物质的量与压强成正比, 根据题给数据, 列三段式:

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始压强/kPa	15	30	0	0
转化压强/kPa	5	20	5	10
某时刻压强/kPa	10	10	5	10

则 $v(\text{CH}_4) = 1.2 \times 10^{-6} \times p(\text{CO}_2) \cdot p^4(\text{H}_2) (\text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}) = 1.2 \times 10^{-6} \times 10 \times 10^4 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1} = 0.12 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$, 根据化学方程式分析, 甲烷和氢气的反应速率之比为 1:4, 所以 $v(\text{H}_2) = 0.48 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) 由图甲可知, 每个物质从吸附在催化剂表面到形成过渡态的过程均会吸收热量; 反应历程中最小能垒(活化能)的步骤为最后一步, 化学方程式为 $\cdot\text{OH} + \cdot\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

(4) 氧再生反应正反应为吸热反应, 升高温度, 平衡正向移动, 则结合化学方程式中化学计量数间的关系和初始投料比, 由图乙可知, 曲线 a、b、c、d 依次表示 H_2O 、 CO_2 、 O_2 、 CH_4 的浓度随温度变化, 350°C 时, A 点表示 CO_2 、 CH_4 的浓度相等, 由题意可知 CO_2 和 H_2O 的投料量之比为 1:2, 且化学计量数之比也为 1:2, 则平衡时 H_2O 的浓度为 CO_2 浓度的 2 倍, O_2 的浓度是甲烷浓度的 2 倍, 且 $c(\text{CO}_2) = c(\text{CH}_4)$, 则

平衡常数 $K = \frac{c(\text{CH}_4) \cdot c^2(\text{O}_2)}{c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})} = 1$; 为提高 CO_2 的平衡转

化率, 需使平衡正向移动, 除改变温度外, 还可以增加投料时 H_2O 的占比或及时移出产物。

(5) ①由图丙信息可知, 阴极发生的反应为二氧化碳得电子转变成甲烷, 电极反应式为 $\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

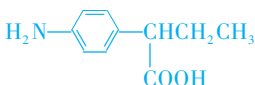
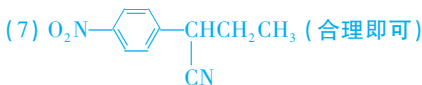
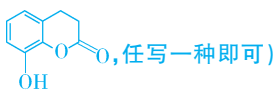
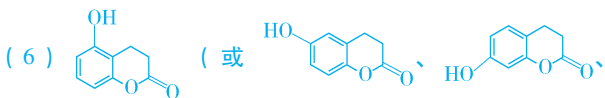
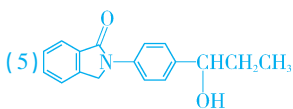
②由图丁可知温度在 250°C 时, 催化剂的催化效率达到最大值, 温度在升高到 300°C 过程中催化剂的催化效率明显下降, 但超过 300°C 后甲烷的生成速率又明显增加, 可判断 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间, 温度对甲烷生成速率的影响比催化剂大, 温度升高反应速率加快。

(6) 在 CeO_2 理想晶胞中, Ce^{4+} 个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{3} = 4$, O^{2-} 个数为 8。从图中可以看出, CeO_2 理想晶胞中, 与面心的 Ce^{4+} 距离最近且相等的 O^{2-} 有 4 个, 在共占有该 Ce^{4+} 的另一晶胞中还有 4 个, Ce^{4+} 的配位数为 8; CeO_2 晶体的密度为

$$\frac{4 \times 172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3 N_A \text{ mol}^{-1}} = \frac{688}{a^3 N_A} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}。$$

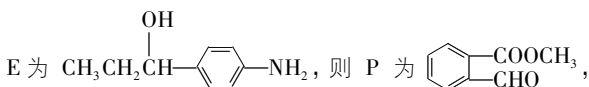
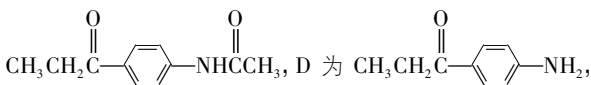


(3) 酯化反应(或取代反应) (4) 醛基、羧基



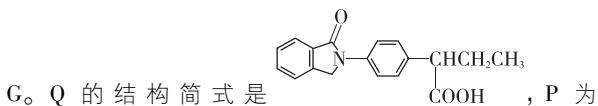
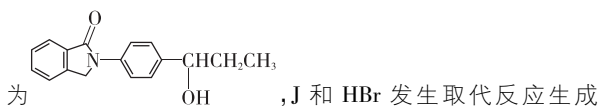
思路分析

分子中 C、N 原子的杂化轨道类型可以根据价层电子对数来确定, 和乙酸发生取代反应生成的 A 为 ,A 发生已知信息 i 的反应生成 B,B 发生水解反应生成 D,D 和氢气发生加成反应生成 E,根据 E、P 反应所得产物的结构简式和已知信息 ii 可知,B 为

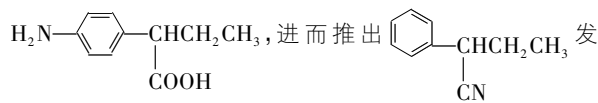


M 和甲醇发生酯化反应生成 P,则 M 为 ,F 与溴单质发生取代反应,结合 F 的分子式和产物的结构可知,F 为

知,F 为 ,根据 G 的结构简式及 J 的分子式可知,J 为



,结合反应条件可知,P、Z 发生信息 ii 的反应,然后和氢气发生图甲中生成 J 的反应生成 Q,则 Z 为




发生硝化反应生成的 X 为 ,X 发生

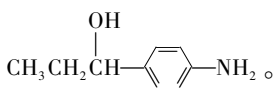
题给信息中的反应生成的 Y 为

Y 发生水解反应生成 Z。

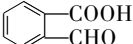


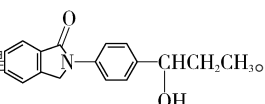
【解析】(1) 根据  的结构简式分析可知分子中 C 原子形成 3 个 σ 键, 不含孤电子对, 价层电子对数为 3, C 原子的杂化类型为 sp^2 杂化, N 原子形成 3 个 σ 键, 含 1 个孤电子对, 价层电子对数为 4, N 原子的杂化类型为 sp^3 杂化。

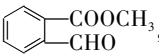
(2) 由思路分析可知, E 的结构简式是

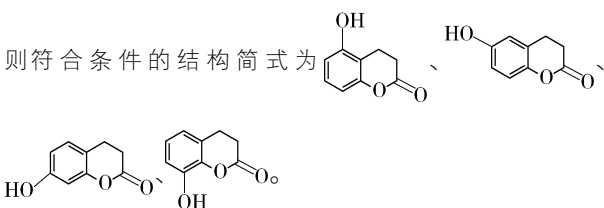


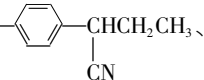
(3) M 和甲醇发生酯化反应生成 P, $\text{M} \rightarrow \text{P}$ 的反应类型是酯化反应(或取代反应)。

(4) M 为 , 分子中含有的官能团是醛基、羧基。

(5) 由思路分析可知, J 的结构简式是 .

(6) P 为 , W 是 P 的同分异构体, W 符合下列条件: ①包含 2 个六元环, 不含甲基; ②W 可水解, 说明含有酯基, W 与 NaOH 溶液共热时, 1 mol W 最多消耗 3 mol NaOH, 则应该含有酚羟基和酚酯基, 根据其不饱和度可知, 两个六元环中一个是苯环, 另一个是含有酯基的环,



(7) 由思路分析可知, X、Z 分别是 ,

