

**7. D 【命题点】**常见消毒剂涉及的化学知识,体现科学精神与  
社会责任的化学核心素养。

【解析】乙醇分子与水可以形成分子间氢键,所以乙醇能与水互溶,**A 正确**;次氯酸钠具有强氧化性,能使病毒中蛋白质变性,故次氯酸钠通过氧化灭活病毒,**B 正确**;过氧乙酸的分子式是  $C_2H_4O_3$ ,相对分子质量为 76,**C 正确**;氯仿的分子式为  $CHCl_3$ ,化学名称为三氯甲烷,**D 错误**。

**刷有所得** 常见的消毒剂有 75% 乙醇、含氯消毒剂[主要成分包括  $ClO_2$ 、 $NaClO$  和  $Ca(ClO)_2$  等]、过氧乙酸、氯仿等。消毒原理主要是使蛋白质变性,从而消毒。

**快解** 若知道氯仿是指三氯甲烷,此题可快速锁定答案为 D 项。

**8. B 【命题点】**有机物的结构与性质。

【解析】根据键线式确定,紫花前胡醇的分子式为  $C_{14}H_{14}O_4$ ,**A 正确**;分子中存在的碳碳双键和  $\begin{array}{c} OH \\ | \\ -CH- \end{array}$  均可以把酸性重铬酸钾溶液中的  $Cr_2O_7^{2-}$  (橙色)还原为  $Cr^{3+}$  (绿色),**B 错误**;分子中存在酯基,酯基能够发生水解反应,**C 正确**;分子中含有羟基且羟基所连碳原子的相邻碳原子上有氢原子,可以发生消去反应生成碳碳双键,**D 正确**。

**关键点拨** 和酸性高锰酸钾溶液类似,酸性重铬酸钾溶液具有强氧化性,能够将碳碳双键氧化,自身被还原成  $Cr^{3+}$ ,溶液由橙色变为绿色。

**快解** 根据键线式书写分子式耗时较长,可以先放一下,根据分子中含有的碳碳双键能将酸性重铬酸钾溶液中的  $Cr_2O_7^{2-}$  还原为  $Cr^{3+}$ ,溶液由橙色变绿色,得出 B 错误。

**9. A 【命题点】**混合物提纯中的气体除杂。

【解析】 $SO_2$  和  $H_2S$  都具有较强还原性,都可以被酸性高锰酸钾溶液氧化,因此通过酸性高锰酸钾溶液除去  $SO_2$  中的  $H_2S$  不能实现,**A 符合题意**;  $Cl_2$  在饱和食盐水中的溶解度小,  $HCl$  易溶于饱和食盐水,通过饱和食盐水可以除去  $Cl_2$  中的  $HCl$  杂质,**B 不符合题意**;  $N_2$  不能与灼热的铜丝网反应,  $O_2$  可以被灼热的铜丝网吸收生成氧化铜固体,通过灼热的铜丝网可以除去  $N_2$  中的  $O_2$ ,**C 不符合题意**;  $NO_2$  与  $NaOH$  溶液发生反应:  $2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$ ,  $NO$ 、 $NO_2$  与  $NaOH$  溶液发生反应:  $NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$ ,用氢氧化钠溶液除去  $NO$  中的  $NO_2$ ,虽然会损失一部分  $NO$ ,但可以实现除杂的目的,**D 不符合题意**。

**刷有所得** 通常我们认为除杂时不能除去被提纯的物质本身,虽然 A、D 项中的被提纯物质在除杂过程中都发生了反应,但 A 项中  $SO_2$  会被酸性高锰酸钾溶液完全吸收,D 项中是与杂质共同参与反应,仅有少量损失,故综合来看,本题选择 A 项。

### 10. C 【命题点】甲醇羰基化反应过程图分析。

【解析】初始反应物中没有  $\text{CH}_3\text{COI}$ , 反应过程中生成的  $\text{CH}_3\text{COI}$  与水反应生成目标产物  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , 说明  $\text{CH}_3\text{COI}$  是反应中间体, **A 正确**; 根据题图可知, 反应物是甲醇和  $\text{CO}$ , 目标产物为  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , 故甲醇羰基化反应为  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , **B 正确**; 循环过程中 Rh 的成键数目由  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  中的 4, 依次变为 6、5、6, 最终又变为 4, **C 错误**; 由反应过程图可知, 甲醇发生的初始反应为  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} \longrightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$ , **D 正确**。

**关键点拨** 催化剂是先参与反应, 后被生成, 反应前后质量和化学性质都不发生改变。中间产物是在反应过程中生成, 又参与到后续反应中, 所以中间产物既不是反应物又不是生成物, 不出现在总反应的化学方程式中。

### 11. B 【命题点】利用核反应推断元素, 涉及元素周期律等。

【解析】设金属元素 X 的最外层电子数为  $x$ , 由  ${}^W_Z\text{X}$  和  ${}^{30}_{Z+2}\text{Y}$  可知元素 Y 的最外层电子数为  $x+2$ , 由“元素 X、Y 的最外层电子数之和为 8”知,  $x+x+2=8$ ,  $x=3$ , 结合核反应方程式中质量数守恒知, X 的质量数  $W=30+1-4=27$ , X 为最外层电子数为 3 的金属元素铝, Y 为质子数是 15 的非金属元素磷。 ${}^W_Z\text{X}$  的近似相对原子质量等于其质量数 27, **A 错误**; 铝、磷分别形成的  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PCl}_3$  均为三氯化物, **B 正确**; 铝和磷都是第三周期元素, 同周期主族元素从左到右原子半径逐渐减小, 故铝的原子半径大于磷的原子半径, **C 错误**; 磷的常见含氧酸有次磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ )、亚磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )、磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 等, **D 错误**。

**关键点拨** 由核反应方程式中质量数守恒即可求出 X 的质量数, 再根据 X、Y 的最外层电子数之和为 8 可求得 X 的核电荷数, 从而确定 X 和 Y 各代表的元素。

**易错警示** 本题是在原子结构、元素周期表和元素周期律知识考查形式上的又一个创新, 看似简单, 实则需要一定的推断能力, 学生往往不能根据核反应方程式确定 X 是哪种元素, 从而出错。

### 12. D 【命题点】电化学知识。

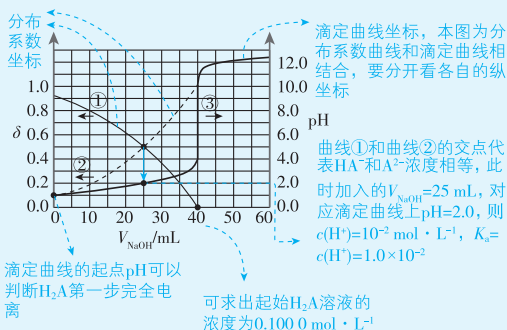
【解析】由题图知, 放电时, 活泼金属锌失去电子被氧化为  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , 故负极反应式为  $\text{Zn} - 2\text{e}^- + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , **A 正确**; 放电时,  $\text{CO}_2$  在正极得到电子被还原为  $\text{HCOOH}$ , 碳的化合价由 +4 价降低为 +2 价, 故 1 mol  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{HCOOH}$  时转移的电子的物质的量为 2 mol, **B 正确**; 图中虚线表示充电时物质变化过程, 充电时阴极反应式为  $2\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Zn} + 8\text{OH}^-$ , 阳极反应为“放氧生酸”:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ , 两极生成的氢离子和氢氧根离子在双极隔膜上结合生成 4 个  $\text{H}_2\text{O}$ , 与阳极消耗的 2 个  $\text{H}_2\text{O}$  抵消, 故充电时, 电池总反应为  $2\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \longrightarrow 2\text{Zn} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ , **C 正确**; 充电时, 阳极反应为“放氧生酸”:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^-$

$\text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ , 正极(阳极)溶液中  $\text{H}^+$  浓度升高,  $\text{OH}^-$  浓度降低, **D** 错误。

**方法拓展** 电池放电时是原电池, 负极上失去电子发生氧化反应, 正极上得到电子发生还原反应; 电池充电时是电解池, 得失电子的过程和电池放电时相反, 即负极(阴极)上发生得电子的还原反应, 正极(阳极)上发生失电子的氧化反应。

### 13. C 【命题点】滴定曲线的分析及数据的应用、 $K_a$ 的计算和溶液中的电荷守恒。

#### 要点图解



**思路分析** 读图知, 曲线①代表的粒子的分布系数随着 NaOH 溶液的滴入逐渐减小, 曲线②代表的粒子的分布系数随着 NaOH 溶液的滴入逐渐增大。当加入 40 mL NaOH 溶液时, 溶液的 pH 发生突跃, 二者恰好完全反应, 由滴定反应计算  $c(\text{H}_2\text{A})$ ; 没有加入 NaOH 溶液时,  $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  二元酸  $\text{H}_2\text{A}$  溶液的 pH 近似为 1, 说明  $\text{H}_2\text{A}$  第一步完全电离、第二步部分电离:  $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$ ,  $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ , 曲线①代表  $\delta(\text{HA}^-)$ , 曲线②代表  $\delta(\text{A}^{2-})$ 。

**【解析】** 根据思路分析, 曲线①代表  $\delta(\text{HA}^-)$ , 曲线②代表  $\delta(\text{A}^{2-})$ , **A** 错误; 当加入 40.00 mL NaOH 溶液时, 溶液的 pH 发生突跃, 说明酸碱恰好完全反应, 结合思路分析, 根据反应  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $c(\text{H}_2\text{A}) =$

$$\frac{0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 40\ \text{mL}}{2 \times 20.00\ \text{mL}} = 0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{B 错误};$$

曲线①与曲线②的交点存在等量关系:  $\delta(\text{HA}^-) = \delta(\text{A}^{2-})$ , 则  $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$ , 此时加入的  $V_{\text{NaOH}} = 25\ \text{mL}$ , 对应滴定曲线上  $\text{pH} = 2.0$ , 则  $c(\text{H}^+) = 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{HA}^-$  的电离平衡常数

$$K_a = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-2}, \text{C 正确};$$

用酚酞作指示剂, 酚酞变色的 pH 范围为 8.2~10, 说明滴定终点时溶液呈碱性, 即  $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ , 溶液中存在电荷守恒:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$ , 则  $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$ , **D** 错误。

**方法拓展** 由于  $\text{H}_2\text{A}$  第一步完全电离, 则  $\text{HA}^-$  的起始浓度为  $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 根据图像, 当  $V_{\text{NaOH}} = 0$  时,  $\text{HA}^-$  的分布系数约为 0.9, 溶液的  $\text{pH} = 1$ ,  $\text{A}^{2-}$  的分布系数约为 0.1, 则  $\text{HA}^-$  的电离平衡常数  $K_a = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = \frac{0.100\ 0 \times 0.1 \times 0.100\ 0}{0.100\ 0 \times 0.9} \approx 1 \times 10^{-2}$ 。

## 26. (14 分)

(1) 加快酸浸和氧化反应速率(促进氧化完全)

(6) 利用同离子效应,促进  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  尽可能析出完全**【命题点】**黏土钒矿制备  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  的工艺流程分析,涉及物质的分离和提纯、化学方程式和离子方程式的书写等。

**思路分析** 读流程图和题目知,用 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{MnO}_2$  “酸浸氧化”时  $\text{VO}^+$  (+3 价 V) 和  $\text{VO}^{2+}$  (+4 价 V) 被氧化成  $\text{VO}_2^+$  (+5 价 V),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与硫酸反应生成的  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_2$  被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$  在“酸浸氧化”时既不反应也不溶解,滤液①中含有  $\text{VO}_2^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ; 滤液①中加入  $\text{NaOH}$  调节  $\text{pH}=3.0\sim 3.1$ , 钒水解并沉淀为  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 根据表中提供的溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀的  $\text{pH}$ , 此过程中  $\text{Fe}^{3+}$  部分转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀, 部分  $\text{Al}^{3+}$  转化为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀, 滤液②中含有  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ , 滤饼②中含  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 滤饼②中加入  $\text{NaOH}$  调  $\text{pH}>13$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  转化为钒酸盐溶解,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  转化为  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ , 则滤渣③的主要成分为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; 滤液③中含钒酸盐、四羟基合铝酸钠, 通入  $\text{HCl}$  调  $\text{pH}=8.5$ ,  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  转化为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀而除去; 最后向滤液④中加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  “沉钒”得到  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  沉淀。

**【解析】**(1) “酸浸氧化”需要加热, 升高温度, 可以加快酸浸和氧化反应速率, 促进氧化完全。

(2) “酸浸氧化”时, 钒矿粉中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (看作  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 与硫酸反应生成  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和水,  $\text{MnO}_2$  是常见的氧化剂(实验室常用于制备氯气),  $\text{Fe}^{2+}$  具有还原性易被氧化, 故  $\text{VO}^+$  和  $\text{VO}^{2+}$  被氧化成  $\text{VO}_2^+$  的同时,  $\text{Fe}^{2+}$  也被氧化;  $\text{VO}^+$  转化为  $\text{VO}_2^+$  时, 钒元素的化合价由 +3 价升至 +5 价, 1 mol  $\text{VO}^+$  失去 2 mol 电子,  $\text{MnO}_2$  被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ , Mn 元素的化合价由 +4 价降至 +2 价, 1 mol  $\text{MnO}_2$  得到 2 mol 电子, 根据得失电子守恒及电荷守恒配平得离子方程式。

(3) 根据思路分析, “中和沉淀”时, 钒水解并沉淀为  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 随滤液②可除去金属离子  $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ , 以及部分的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 。

(4) 根据思路分析, 滤渣③的主要成分是  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

(5) “调  $\text{pH}$ ”时有沉淀生成, 是  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  与  $\text{HCl}$  反应生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀, 故生成沉淀反应的化学方程式是  $\text{NaAl}(\text{OH})_4 + \text{HCl} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 。

(6) “沉钒”时  $\text{VO}_3^-$  与  $\text{NH}_4^+$  结合生成  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 析出  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  晶体时, 需要加入过量  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 增大  $\text{NH}_4^+$  浓度, 利用同离子效应, 促进  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  尽可能析出完全。

**易错警示** 本题的解题关键是根据工艺流程中调节不同的  $\text{pH}$ , 结合已知金属离子的沉淀  $\text{pH}$  来判断工艺流程中滤液和滤渣中含有的主要成分。本题可能有的学生会认为  $\text{Mn}^{2+}$  是在加碱调  $\text{pH}>13$  时转化为沉淀被除去了, 但实际上  $\text{Mn}^{2+}$  在调节  $\text{pH}=3.0\sim 3.1$  时, 不能形成沉淀, 进入滤液②中而被除去。

## 27. (15 分)

(1) 烧杯、量筒、托盘天平

(2) KCl (3) 石墨 (4)  $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(5)  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$   $\text{Fe} - 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Fe}$

(6) 取少量溶液,滴入 KSCN 溶液,不出现血红色

**【命题点】**实验探究,涉及溶液配制、原电池原理、氧化还原反应和铁离子的检验等。

**【解析】**(1) 由  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  固体配制  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$  溶液,需用托盘天平称量固体,用量筒量取一定体积水,在烧杯中溶解固体,应选择图中的烧杯、量筒和托盘天平。

(2)  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  都能与  $\text{HCO}_3^{-}$  发生双水解反应,  $\text{Ca}^{2+}$  能与  $\text{SO}_4^{2-}$  反应生成微溶物  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  都属于强酸弱碱盐,水溶液呈酸性,酸性条件下  $\text{NO}_3^{-}$  有强氧化性,能与  $\text{Fe}^{2+}$  发生氧化还原反应,根据“盐桥中阴、阳离子不与溶液中的物质发生化学反应”,盐桥中阴离子不能选择  $\text{HCO}_3^{-}$ 、 $\text{NO}_3^{-}$ ,阳离子不能选择  $\text{Ca}^{2+}$ ,盐桥中阴、阳离子的电迁移率( $u^{\infty}$ )应尽可能地相近,根据表中数据,盐桥中应选择 KCl 作为电解质。

(3) 电流表显示电子由铁电极流向石墨电极,则铁为原电池负极,石墨为原电池正极,根据原电池电解质溶液中阳离子向正极移动,可知盐桥中的阳离子进入石墨电极溶液中。

(4) 铁电极的电极反应式为  $\text{Fe} - 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ,石墨电极上未见 Fe 析出,石墨电极的电极反应式为  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ,电池反应一段时间后,测得铁电极溶液中  $c(\text{Fe}^{2+})$  增加了  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,由得失电子守恒,石墨电极溶液中  $c(\text{Fe}^{2+})$  增加  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,故石墨电极溶液中  $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(5) 根据(3)、(4)中分析,石墨电极的电极反应式为  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ,铁电极的电极反应式为  $\text{Fe} - 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ;电池总反应为  $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ ,根据同一氧化还原反应中,氧化剂的氧化性强于氧化产物、还原剂的还原性强于还原产物,验证了  $\text{Fe}^{2+}$  氧化性小于  $\text{Fe}^{3+}$ ,还原性小于 Fe。

(6) 在  $\text{FeSO}_4$  溶液中加入几滴  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液,将铁电极浸泡一段时间,铁电极表面被刻蚀活化,最终发生反应  $\text{Fe} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons 3\text{FeSO}_4$ ,要检验活化反应完成,只要检验溶液中不含  $\text{Fe}^{3+}$  即可。

## 28. (14 分)

(1)  $2\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{VOSO}_4(\text{s}) + \text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$

$\Delta H = -351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 0.975 该反应气体分子数减少,增大压强,  $\alpha$  提高。 $5.0 \text{ MPa} > 2.5 \text{ MPa} = p_2$ ,所以  $p_1 = 5.0 \text{ MPa}$  温度、压强和反应物的起始浓度(组成)

(3)  $\frac{2m\alpha}{100-m\alpha} p \cdot \frac{\alpha}{(1-\alpha)^{1.5} \left( \frac{m}{100-m\alpha} p \right)^{0.5}}$

(4) 升高温度,  $k$  增大使  $v$  逐渐提高,但  $\alpha$  降低使  $v$  逐渐下降。 $t < t_m$  时,  $k$  增大对  $v$  的提高大于  $\alpha$  引起的降低; $t > t_m$  后,  $k$  增大对  $v$  的提高小于  $\alpha$  引起的降低

**【命题点】**盖斯定律与热化学方程式、化学平衡移动以及平

衡常数的计算、化学反应速率与化学平衡的关系等。

【解析】(1) 由题中信息可知: ①  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; ②  $\text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{VOSO}_4(\text{s}) \quad \Delta H_1 = -399 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; ③  $\text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据盖斯定律, 由 ②-③ $\times 2$  得  $2\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{VOSO}_4(\text{s}) + \text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$   $\Delta H = \Delta H_1 - 2\Delta H_2 = (-399 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 = -351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 正反应是一个气体分子数减少的放热反应, 增大压强可以使化学平衡向正反应方向移动, 即相同温度下, 压强越大,  $\text{SO}_2$  的平衡转化率越大, 故在  $550^\circ\text{C}$ 、压强为  $5.0 \text{ MPa}$  时,  $\text{SO}_2$  的平衡转化率一定高于相同温度、压强为  $2.5 \text{ MPa}$  时  $\text{SO}_2$  的平衡转化率, 因此,  $p_1 = 5.0 \text{ MPa}$ , 由图中数据可知,  $\alpha = 0.975$ 。影响  $\alpha$  的因素就是影响化学平衡移动的因素, 结合题中信息, 主要有反应物( $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$ ) 的起始浓度、温度、压强等。

(3) 设通入反应器的气体的物质的量为  $x \text{ mol}$ , 则  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的物质的量分别为  $2m\%x \text{ mol}$ 、 $m\%x \text{ mol}$  和  $q\%x \text{ mol}$ ,  $2m\% + m\% + q\% = 100\%$ ,  $\text{SO}_2$  的平衡转化率为  $\alpha$ , 列三段式如下:

$$\begin{array}{lcccc} & \text{SO}_2(\text{g}) & + & \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{SO}_3(\text{g}) \\ \text{起始量/mol} & 2m\%x & & m\%x & & 0 \\ \text{转化量/mol} & 2m\%\alpha x & & m\%\alpha x & & 2m\%\alpha x \\ \text{平衡量/mol} & 2m\%(1-\alpha)x & & m\%(1-\alpha)x & & 2m\%\alpha x \end{array}$$

平衡时气体的总物质的量  $n(\text{总}) = [2m\%(1-\alpha)x + m\%(1-\alpha)x + 2m\%\alpha x] \text{ mol} + q\%x \text{ mol} = x - m\%\alpha x \text{ mol}$ , 则  $\text{SO}_3$  的物质的量分数为  $\frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{总})} = \frac{2m\%\alpha x}{x - m\%\alpha x} = \frac{2m\alpha}{100 - m\alpha}$ , 同理可得  $\text{SO}_2$  的物质的量分数为  $\frac{2m\%(1-\alpha)x}{x - m\%\alpha x} = \frac{2m(1-\alpha)}{100 - m\alpha}$ ,  $\text{O}_2$  的物质的量分数为  $\frac{m\%(1-\alpha)x}{x - m\%\alpha x} = \frac{m(1-\alpha)}{100 - m\alpha}$ 。该反应在恒温、恒压条件下进行, 因此,  $p(\text{SO}_3) = \frac{2m\alpha}{100 - m\alpha} p$ ,  $p(\text{SO}_2) = \frac{2m(1-\alpha)}{100 - m\alpha} p$ ,  $p(\text{O}_2) = \frac{m(1-\alpha)}{100 - m\alpha} p$ ,  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$  的  $K_p =$

$$\frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2) \times p^{0.5}(\text{O}_2)} = \frac{\frac{2m\alpha p}{100 - m\alpha}}{\frac{2m(1-\alpha)p}{100 - m\alpha} \times \left[ \frac{m(1-\alpha)p}{100 - m\alpha} \right]^{0.5}} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^{1.5} \left( \frac{m}{100 - m\alpha} p \right)^{0.5}}$$

(4) 由于  $\text{SO}_2$  的催化氧化是放热反应, 温度升高导致  $\alpha$  降低。

由题中信息可知,  $v = k \left( \frac{\alpha}{\alpha'} - 1 \right)^{0.8} (1 - n\alpha')$ , 升高温度,  $k$  增大使  $v$  逐渐提高, 但  $\alpha$  降低使  $v$  逐渐下降。当  $t < t_m$  时,  $k$  增大对  $v$  的提高大于  $\alpha$  引起的降低; 当  $t > t_m$  时,  $k$  增大对  $v$  的提高小

于  $\alpha$  引起的降低。

35. (15 分)

(1)  $\frac{4}{5}$

(2) Na 与 Li 同族, Na 电子层数多, 原子半径大, 易失电子  
Li、Be、B 同周期, 核电荷数依次增加。Be 为  $1s^2 2s^2$  全满稳定结构, 第一电离能最大。与 Li 相比, B 核电荷数大, 原子半径小, 较难失去电子, 第一电离能较大

(3) 正四面体 4  $sp^3$  (4) 4  $\frac{3}{16}$  13:3

**【命题点】**物质结构与性质, 涉及核外电子排布、电离能、粒子的空间构型、杂化轨道类型的判断、晶胞的结构与有关计算等。

**【解析】**(1) 基态铁原子的价电子排布式为  $3d^6 4s^2$ , 基态  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  的价电子排布式分别为  $3d^6$  和  $3d^5$ , 根据洪特规则, 基态  $Fe^{2+}$  有 4 个未成对电子, 基态  $Fe^{3+}$  有 5 个未成对电子, 所以二者未成对电子数之比为  $\frac{4}{5}$ 。

(2) 同主族元素从上至下, 原子核外的电子层数增多, 原子半径增大, 原子核对电子的引力逐渐减小, 元素第一电离能逐渐减小, 所以  $I_1(Li) > I_1(Na)$ ; 同周期元素从左至右, 核电荷数依次增加, 原子半径逐渐减小, 越来越难失去电子, 第一电离能呈现增大的趋势, 但由于第 IIA 族元素基态原子  $ns$  轨道处于全满的状态, 能量更低, 更稳定, 所以其第一电离能大于同一周期的相邻元素, 因此  $I_1(Be) > I_1(B) > I_1(Li)$ 。

(3)  $PO_4^{3-}$  中中心 P 原子的价层电子对数为  $4 + \frac{1}{2} \times (5 + 3 - 2 \times 4) = 4$ , 不含孤电子对, 因此其空间构型为正四面体, P 原子采取  $sp^3$  杂化方式, 形成 4 个  $sp^3$  杂化轨道。

(4) 对比图甲和图丙的差异可知, 图甲所示的  $LiFePO_4$  晶胞中, 小球表示的  $Li^+$  位于晶胞的 8 个顶点、4 个侧面面心以及上下底面共四条棱棱心处, 晶胞中  $Li^+$  的个数为  $8 \times \frac{1}{8} + 4 \times$

$\frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 4$ ; 结合图甲所给化学式可知, 一个晶胞中含有 4

个  $LiFePO_4$  单元。图乙相比于图甲, 缺失一个面心的  $Li^+$  以

及一个棱心的  $Li^+$ , 则缺少的  $Li^+$  数目为  $1 \times \frac{1}{2} + 1 \times \frac{1}{4} =$

$0.75$ , 则有  $\frac{x}{1} = \frac{0.75}{4}$ , 可得  $x = \frac{3}{16}$ 。  $Li_{1-x}FePO_4$  为  $Li_{\frac{13}{16}}FePO_4$ ;

假设  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  数目分别为  $x$  和  $y$ , 则有  $x + y = 1$ , 由化合物中

各元素正、负化合价代数和为 0, 则  $\frac{13}{16} + 2x + 3y + 5 + 4 \times (-2) =$

0, 解得  $x = \frac{13}{16}$ ,  $y = \frac{3}{16}$ , 则  $Li_{1-x}FePO_4$  中  $n(Fe^{2+}) : n(Fe^{3+}) = \frac{13}{16}$

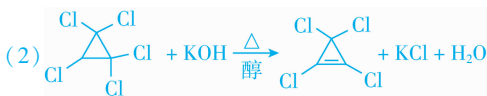
$:\frac{3}{16} = 13:3$ 。

**快解** 由  $LiFePO_4$  到  $Li_{1-x}FeO_4$  的过程中, 每有 1 个  $Li^+$  脱离, 就会有 1 个  $Fe^{2+}$  转化为  $Fe^{3+}$ , 则  $Li_{1-x}FeO_4$  中有  $x$  个  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  的数目为  $1-x$ , 可得  $n(Fe^{3+}) : n(Fe^{2+}) = x : (1-x)$ 。

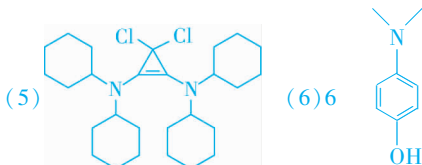
36. (15 分)



(1) 三氯乙烯




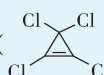
(3) 碳碳双键、氯原子 (4) 取代反应



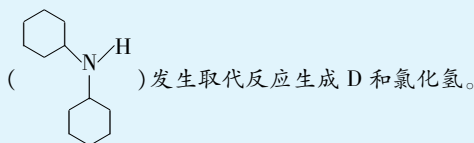
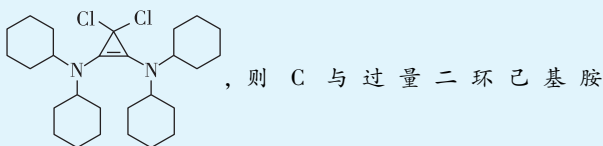
**【命题点】**有机化学基础,涉及有机物的命名、有机化学方程式的书写、官能团的名称、反应类型、同分异构体的书写和种数判断等。

**思路分析** 由 A 的分子式可知, A 为三氯乙烯, 先发生

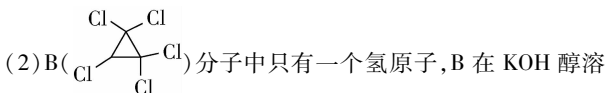
类似信息①的反应生成 B(); B 与氢氧化钾的醇

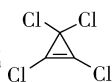
溶液共热发生消去反应生成 C(); 由 E、F 的结构

简式和信息②逆推, D 的结构简式为

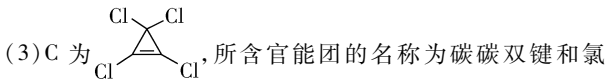


**【解析】**(1) A 的分子式为  $C_2HCl_3$ , 可以看成是三个氯原子取代乙烯分子中的三个氢原子, 化学名称为三氯乙烯。



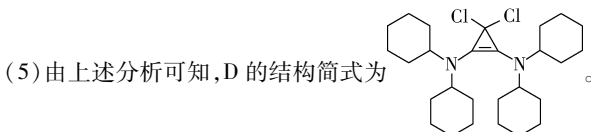
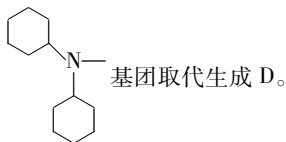
液、加热条件下发生消去反应生成 、KCl 和

$H_2O$ , 据此写出化学方程式。



原子。

(4) 由上述分析可知, C 中双键碳原子所连氯原子被

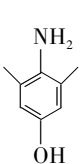
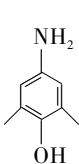


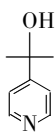
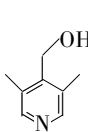
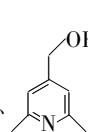
(6) 结合信息③, E 的六元环芳香同分异构体含有苯环或吡啶结构; 能与金属钠反应, 说明分子中含有羟基, 核磁共振氢谱有四组峰, 峰面积之比为 6:2:2:1, 说明有 4 种不同类



型的氢原子,存在两个甲基且处于对称位置,据此分析,符

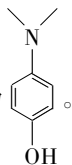
合题意的同分异构体有 6 种,即

;其中芳香环上为二取代的结构

简式为



**▶ 关键点拨** 根据题中信息③“苯胺与甲基吡啶互为芳香同分异构体”才能找到另外 3 种分子中不含苯环的同分异构体。