

## 大题专练 2 化学反应原理综合

### 刷题型

#### 刷题型 A

##### 1. (1) 6



④该过程的产物能作为催化剂催化该反应的进行 ⑤  $\text{O}_2$

⑥随着反应的进行,电解池阴极室在消耗水的同时生成新的  $\text{KHCO}_3$

**考查点** ▶ 反应机理分析、催化剂对化学反应速率的影响、电解原理分析、电子转移数目计算

**【解析】**(1) 由图甲可知,  $\text{CO}_2$  中 C 的化合价为 +4,  $\text{C}_2\text{H}_4$  中 C 的化合价为 -2, 1 mol  $\text{CO}_2$  转化为乙烯时, 碳原子得到 6 mol 电子。

(2) ①由图乙可知,  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{WO}_3$  催化剂表面失去电子被氧化为  $\text{O}_2$ , 因此  $\text{Fe}^{3+}$  在 Pt 催化剂表面得到电子被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ 。

②由图乙可知,  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  在催化剂表面反应生成  $\text{O}_2$  和  $\text{HCOOH}$ , 因此其总反应为  $2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[h\nu]{\text{催化剂}} \text{O}_2 + 2\text{HCOOH}$ 。

③结合反应规律与反应机理信息, 可知 X 为  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。

④该过程的产物能作为催化剂催化该反应的进行, 因此反应一段时间后产生甲酸的速率迅速上升。

⑤据题意可知, 右室通入  $\text{CO}_2$ , 右室为阴极室, 左室为阳极室, 阳极室发生的反应为  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ , 故阳极室产生的气体为氧气。

⑥右室即电解池的阴极室发生的反应为  $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{HCO}_3^-$ , 随着反应的进行,  $\text{K}^+$  从左室移向右室, 且溶剂  $\text{H}_2\text{O}$  逐渐减少, 同时生成新的  $\text{KHCO}_3$ , 所以右室中  $\text{KHCO}_3$  浓度逐渐增大。

##### 2. (1) -204.4

(2) ① 17 : 2



(4) 18

(5) Zr 含量减少, 吸附的 CO 的量减少

(6) 随 Zn 的量增多, 吸附  $\text{H}_2$  的量增多,  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}^-$  产生  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}^-$  的量增多,  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}^-$  与烯烃反应, 使烷烃的量增多、烯烃的量减少

**考查点** ▶ 盖斯定律与热化学方程式、催化剂对转化率或选择性的影响、电解池电极反应式的书写

**【解析】**(1) 根据盖斯定律,  $2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = -(\text{CH}_2)-(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  可以由  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = -(\text{CH}_2)-(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  减去  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  得到, 则该反应的  $\Delta H = (-164.7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (+39.7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -204.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

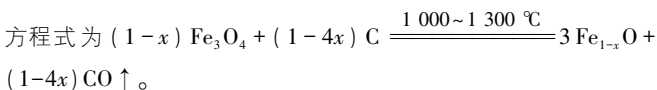
(2) ①当  $x=0.05$  时,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  可写为  $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ , 设  $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$  的物质的

量为 1 mol, 根据化合物中各元素正、负化合价代数和为零的规律, 可列出关系式

$$\begin{cases} n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Fe}^{3+}) = 0.95 \text{ mol} \\ 2n(\text{Fe}^{2+}) + 3n(\text{Fe}^{3+}) + (-2)n(\text{O}^{2-}) = 0 \end{cases}, \text{解得}$$

$$\begin{cases} n(\text{Fe}^{2+}) = 0.85 \text{ mol} \\ n(\text{Fe}^{3+}) = 0.10 \text{ mol} \end{cases}, \text{则 } n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 17 : 2; \text{②磁铁矿主要}$$

成分为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 与石墨矿反应生成方铁矿 ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) 与  $\text{CO}$ , 则化学



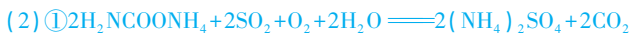
(3) 装置中使用了质子交换膜, 左侧惰性电极上发生氧化反应  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ , 惰性电极为阳极, 右侧石墨烯电极上发生还原反应生成  $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  等碳氢化合物, 该电极为阴极, 其中生成  $\text{C}_3\text{H}_6$  的电极反应式为  $3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

(4) 左侧惰性电极为阳极, 发生电极反应  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ , 且  $\text{H}^+$  由阳极室通过质子交换膜移向阴极室, 每转移 2 mol 电子, 生成 0.5 mol  $\text{O}_2$ , 并移走 2 mol  $\text{H}^+$ , 故阳极室溶液质量减少  $0.5 \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \text{ mol} \times 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 18 \text{ g}$ 。

(5) 由图丙可看出,  $\text{CO}$  需吸附在  $\text{Zr}$  上转化生成  $\text{CH}_3\text{OH}$  或碳氢化合物, 当  $n(\text{Zn})/n(\text{Zr})$  大于 1 后, 随二者比值增大,  $\text{Zr}$  含量减少, 吸附  $\text{CO}$  的量降低, 则  $\text{CO}$  的转化率降低。

(6) 由图丙可看出  $\text{H}_2$  吸附在  $\text{Zn}$  上产生  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}^-$ , 再生成  $\text{CH}_3\text{OH}$  或碳氢化合物, 随  $n(\text{Zn})/n(\text{Zr})$  增大,  $\text{Zn}$  的含量增多, 吸附  $\text{H}_2$  的量增多, 产生  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}^-$  的量增多,  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}^-$  会与烯烃反应生成烷烃, 从而使烷烃的量增多、烯烃的量减少。

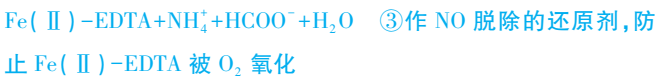
### 3. (1) 减缓气体的通入速率 (或使用多孔球泡、充分搅拌等, 合理即可)



② 温度低于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时, 温度越高,  $\text{SO}_2$  气体在水中的溶解度越低

③ 温度高于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时, 温度越高, 尿素水解程度越大, 使溶液中  $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$  的浓度越大

(3) ①  $\text{pH} = 10$  时,  $\text{Fe}^{2+}$  转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀,  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{EDTA}$  浓度减小, 脱硝率降低



③ 作  $\text{NO}$  脱除的还原剂, 防止  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{EDTA}$  被  $\text{O}_2$  氧化

**考查点** ▶ 化学反应条件的控制及优化、氧化还原反应方程式的书写

**【解析】** (1) 不改变碳酸氢钠溶液的浓度、烟气的组成和反应的温度, 提高  $\text{SO}_2$  气体吸收率的方法有减缓气体通入速率、使用多孔球泡、充分搅拌等。

(2) ①  $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$  中  $\text{H}$  显 +1 价、 $\text{O}$  显 -2 价、 $\text{C}$  显 +4 价、 $\text{N}$  显 -3 价,  $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$  与含  $\text{SO}_2$  的烟气发生反应, 生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{S}$  元素的化合价升高,  $\text{SO}_2$  为还原剂, 则  $\text{O}_2$  为氧化剂, 利用化合价升降总数相等以及原子守恒, 推出该反应的化学方程式为  $2\text{H}_2\text{NCOONH}_4 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$ 。

② 根据图像可知, 温度低于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时, 温度越高,  $\text{SO}_2$  脱除率越低, 其主要原因是随温度升高,  $\text{SO}_2$  气体在水中的溶解度降低。

③已知  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NCOONH}_4$  (该反应为吸热反应), 根据图像可知, 温度高于  $60^\circ\text{C}$  时, 温度升高, 尿素水解程度增大,  $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$  的浓度增大, 吸收  $\text{SO}_2$  的量增加, 即温度高于  $60^\circ\text{C}$  时, 温度越高,  $\text{SO}_2$  脱除率越高。

(3) ①其他条件一定, 调节  $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}$  溶液的  $\text{pH}$ ,  $\text{pH} = 10$  时,  $\text{Fe}^{2+}$  转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀, 导致  $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}$  浓度降低, 脱硝率降低。

② $\text{H}\cdot$  还原  $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA-NO}$  时生成  $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}$ 、 $\text{NH}_4^+$ , N 元素由 +2 价降低为 -3 价, 化合价降低 5, H 元素由 0 价升高为 +1 价, 化合价升高 1, 因此 1 mol  $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA-NO}$  消耗 5 mol  $\text{H}\cdot$ , 依据电荷守恒,  $\text{HCOOH}$  转化成  $\text{HCOO}^-$ , 反应的离子方程式为  $\text{HCOOH} + \text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA-NO} + 5\text{H}\cdot \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA} + \text{NH}_4^+ + \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

③Fe 能与  $\text{Fe}(\text{III})$  发生反应生成  $\text{Fe}(\text{II})$ , Fe 是活泼金属, 可作 NO 脱除的还原剂, 防止  $\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}$  被氧化。

### 刷题型 B

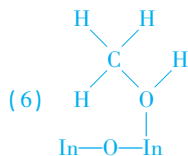
4. (1)  $\text{pH} = 2$  时,  $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Y}]^{2-}$  与  $\text{H}^+$  反应, 导致  $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Y}]^{2-}$  浓度降低, NO 脱除效率降低;  $\text{pH} = 10$  时,  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀, 也会导致  $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Y}]^{2-}$  浓度降低, NO 脱除效率降低

(2) b 阳  $2\text{HSO}_3^- + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(3)  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{SO}_2$  反应生成 S, 最后生成的 S 再与 FeS 反应转化为  $\text{FeS}_2$

(4)  $\text{SO}_2$  在水中的溶解度大于 NO,  $\text{SO}_2$  在溶液中的还原性强于 NO,  $\text{SO}_2$  与  $\text{NaClO}$  溶液反应的速率大于 NO

(5) 乙醇胺含有羟基和氨基, 具有很好的亲水性; 乙醇胺含有氨基, 溶液呈碱性, 可与二氧化碳和水反应生成盐; 该盐在较低温度下又可以充分分解为乙醇胺和二氧化碳



**考查点** 电解原理的应用、化学反应条件的控制及优化、化学反应机理分析

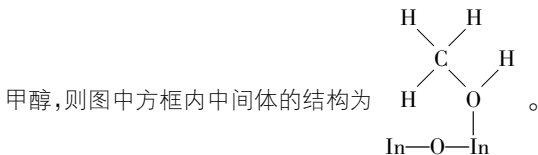
**【解析】**(1) 由题可知  $\text{H}_4\text{Y}$  是一种有机弱酸, 相同时间内, 当  $\text{pH} = 2$  时, 溶液呈酸性, 大量  $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Y}]^{2-}$  与  $\text{H}^+$  反应, 从而降低  $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Y}]^{2-}$  的浓度, NO 的脱除效率降低; 当  $\text{pH} = 10$  时, 溶液呈碱性,  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀, 也会降低  $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Y}]^{2-}$  的浓度, 降低 NO 脱除效率。

(2) 有外加的直流电源, 则右边装置为电解池, 与 a 相连的电极上 S 由 +4 价降低为 +3 价, 则该极为阴极, 与 b 相连的电极为阳极, 故直流电源的正极为 b; 阴极上  $\text{HSO}_3^-$  得电子发生还原反应转化为  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 电极反应式为  $2\text{HSO}_3^- + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; 阳极上二氧化硫转化为硫酸, 电极反应式为  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ , 结合阴极反应式可知需要部分氢离子从右边移向左边参与阴极反应, 故需要阳离子交换膜。

(3) 由题意可知  $\text{FeS}_2$  作催化剂, 催化剂反应前后质量和化学性质保持不变, 所以  $\text{FeS}_2$  消耗后应再生成, 则  $\text{FeS}_2$  催化硫化的过程可描述为  $\text{H}_2$  与  $\text{FeS}_2$  反应生成  $\text{FeS}$  和  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{SO}_2$  反应生成  $\text{S}$ , 最后生成的  $\text{S}$  再与  $\text{FeS}$  反应转化为  $\text{FeS}_2$ 。

(4) 一定时间内, 温度对  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  的脱除率的影响曲线中,  $\text{SO}_2$  的脱除率高于  $\text{NO}$ , 可能的原因是  $\text{SO}_2$  在水中的溶解度大于  $\text{NO}$ , 且  $\text{SO}_2$  在溶液中的还原性强于  $\text{NO}$ , 所以  $\text{SO}_2$  与  $\text{NaClO}$  溶液反应的速率大于  $\text{NO}$ 。

(6) 结合反应机理中的步骤④和⑤可知, 反应引入了  $\text{H}_2$ , 生成了



## 5. (1) -530

(2) ①  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}_2$  ②  $\text{N}_2$  可以吹走阳极表面生成的  $\text{S}_2$  蒸气, 防止  $\text{S}_2$  覆盖在阳极表面, 降低电解效率

(3) ①  $\text{HS}^- + 2\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{S} \downarrow + 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$  ② 增大  $c(\text{Fe}^{2+})$ , 体系的氧化性减弱, 不利于反应Ⅲ的进行, 因而  $\text{H}_2\text{S}$  脱除率下降; 由于  $c(\text{Fe}^{2+})$  增大, 再生反应Ⅳ将反应Ⅱ、Ⅲ生成的  $\text{H}^+$  全部消耗, 导致体系 pH 几乎不变

(4) ① +3 ②  $2\text{VO}_2^- + \text{O}_2 \xrightarrow{80^\circ\text{C}} 2\text{VO}_3^-$  ③ 碱性溶剂吸收硫化氢对脱除率的影响大于碱性条件下 +5 价钒氧化性减弱对脱除率的影响

**突破点** ▶ 离子方程式的书写、盖斯定律、电解池电极反应式的书写、反应原理分析

**【解析】** (1) 根据盖斯定律,  $\Delta H_1 = \frac{1}{3} \Delta H_2 + \frac{2}{3} \Delta H_3 = \frac{1}{3} \times (-1124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + \frac{2}{3} \times (-233 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -530 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) ① 阴极发生得到电子的还原反应, 根据通入阴极的物质和流出阴极的物质可知,  $\text{H}_2\text{S}$  得到电子, 电极反应为  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}_2$ ; ② 由图可知, 阳极区吹入氮气, 能吹走阳极表面生成的  $\text{S}_2$  蒸气, 防止  $\text{S}_2$  覆盖在阳极表面, 降低电解效率。

(3) ① 由题意可知,  $\text{Fe}^{3+}$  作为催化剂, 其先消耗, 再重新生成, 故反应Ⅲ为  $\text{Fe}^{3+}$  氧化  $\text{HS}^-$  生成  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{S}$  的过程, 离子方程式为  $\text{HS}^- + 2\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{S} \downarrow + 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$ 。② 由题意可知, 铁总浓度  $c[\text{Fe}^{(II)}] = 60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  固定不变, 当  $c(\text{Fe}^{2+}) > 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 随着  $c(\text{Fe}^{2+})$  增大,  $c(\text{Fe}^{3+})$  减小, 体系的氧化性减弱了, 不利于反应Ⅲ的进行, 因而  $\text{H}_2\text{S}$  脱除率下降; 由于  $c(\text{Fe}^{2+})$  增大, 再生反应Ⅳ将反应Ⅱ、Ⅲ生成的  $\text{H}^+$  全部消耗, 导致体系 pH 几乎不变。

(4) ① 由过程 I 可知,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NVO}_3]$  吸收  $\text{H}_2\text{S}$  过程中脱去 1 个氧原子, 则 V 的化合价由 +5 价降低到 +3 价; ② 反应Ⅱ为  $\text{O}_2$  氧化  $\text{VO}_2^-$  生成  $\text{VO}_3^-$  的过程, 离子方程式为  $2\text{VO}_2^- + \text{O}_2 \xrightarrow{80^\circ\text{C}} 2\text{VO}_3^-$ ; ③ 已知 +5 价钒的氧化性随着碱性增强而减弱, 说明碱性环境时,  $\text{H}_2\text{S}$  的脱除主要依靠的是溶液中的  $\text{OH}^-$ , 原因是碱性溶

剂吸收硫化氢对脱除率的影响大于碱性条件下+5价钒氧化性减弱对脱除率的影响。

6. (1)  $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{OH}^- + \cdot\text{H}$

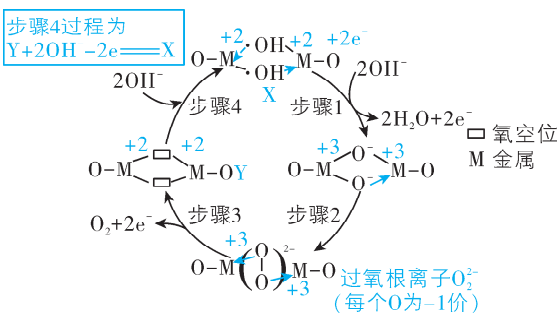
(2) ①降低 ②CD ③ $\text{H}_2$  将金属氧化物还原为金属单质, 改变了催化剂结构, 催化活性下降

(3) ①0.78 ② $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{H}^{13}\text{COO}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$  ③电压过高时, 水和甘油在阳极催化剂表面竞争放电

**突破点** ▶ 电解原理

**【解析】**(1) 碱性条件下电解水的阴极总反应式为  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ , 第二步为  $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \cdot\text{H} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ , 则第一步为  $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{OH}^- + \cdot\text{H}$ 。

(2) ①分析如图所示, 故步骤3中M化合价降低。



②M 呈现+2和+3价态, 且M与O之间存在配位键, M提供空轨道, 另外, 在元素周期表的过渡金属区域寻找催化剂, 故符合条件的是Ni和Cr。③ $\text{H}_2$ 具有还原性, 能将金属氧化物还原为单质, 使催化剂组成和结构改变, 降低了催化剂的活性。

(3) ①甘油在阳极区发生反应生成 0.03 mol  $\text{CH}_3\text{OH}$  和 0.6 mol

$\text{HCOO}^-$ , 得电子的物质的量为  $0.03 \text{ mol} \times \left[ -\frac{2}{3} - (-2) \right] = 0.03 \text{ mol} \times \frac{4}{3} = 0.04 \text{ mol}$ , 失电子的物质的量为  $0.6 \text{ mol} \times$

$\left[ 2 - \left( -\frac{2}{3} \right) \right] = 0.6 \text{ mol} \times \frac{8}{3} = 1.6 \text{ mol}$ , 每 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$  在阴极得到

2 mol 电子生成 1 mol  $\text{H}_2$ , 根据得失电子守恒:  $0.04 \text{ mol} + n(\text{H}_2) \times 2 =$

$1.6 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 0.78 \text{ mol}$ ; ②由题干图像可知, 图乙中化学位移

48.1 ppm 处有  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 图丙中化学位移 47.9 ppm 处有  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ , 说明

$\text{CH}_3\text{OH}$  中的碳来源于伯碳, 图丙中化学位移 8.6 ppm 和 8.15 ppm

处  $\text{H}^{13}\text{COO}^-$  的峰面积大于图乙中的, 说明  $\text{HCOO}^-$  中的碳来源于伯碳

和仲碳, 因此电催化  $\begin{array}{c} \text{CH}_2^{13}\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$  协同制氢可以生成  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{H}^{13}\text{COO}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$  四种微粒; ③电压过高时,  $\text{H}_2\text{O}$  在阳极失去电子析出  $\text{O}_2$ , 与甘油竞争放电, 故使甘油的转化率降低。