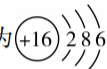


卷 12 2025 年普通高中学业水平等级性考试(北京卷)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
答案	B	C	A	B	B	B	D	D	D	C	C	D	A	D

1. B 【命题点】铁及其化合物的性质、氧化还原反应的判断
【深度解析】根据题意可知,月壤钛铁矿中含有单原子的氢原子,故含有活泼氢, A 正确;地球上的钛铁矿不一定含有单原子的氢原子,加热时不一定有 Fe 与 H₂O 生成, B 错误;加热过程中,铁、氢元素的化合价发生了变化,故发生了氧化还原反应, C 正确;水蒸气冷凝成为液态水放出热量,是放热过程, D 正确。
2. C 【命题点】化学用语,涉及分子模型、VSEPR 模型、原子结构示意图、价层电子排布式
【深度解析】分子模型包含球棍模型和空间填充模型,题中为乙醇的空间填充模型, A 正确;BF₃ 的中心 B 原子的价层电子对数 = $3 + \frac{3-3 \times 1}{2} = 3$, VSEPR 模型为平面三角形, B 正确;S 的原子结构示意图为 , C 错误;Zn 位于第四周期第 II B 族,基态 ₃₀Zn 原子价层电子排布式为 3d¹⁰4s², D 正确。

3. A 【命题点】糖类、蛋白质、油脂的性质
【深度解析】油脂和糖类中的单糖、二糖等不属于天然高分子, A 错误;蔗糖水解的两种产物是葡萄糖和果糖,两者互为同分异构体, B 正确;蛋白质可以在酸、碱或酶的作用下最终水解成氨基酸, C 正确;不饱和和液态植物油中存在不饱和键,可以通过催化加氢的方式提高饱和度, D 正确。
4. B 【命题点】物质微观结构与宏观性质的正误判断
【深度解析】乙腈分子中含有一个饱和碳原子,为 sp³ 杂化,空间结构为四面体形,三个氢原子无法与氨基全部共平面, B 错误;分子量相近时,极性越大分子间作用力越强,沸点越高,乙腈比丙炔的极性大,乙腈分子间作用力更强,沸点更高, C 正确;乙腈分子中的 C≡N 类似 C=C,可发生加成反应, D 正确。

5. B 【命题点】物质转化中 NH₄⁺ 还原性的体现
【深度解析】NH₄HCO₃ 加热分解反应方程式为 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$,没有化合价的变化,不体现 NH₄⁺ 的还原性, A 不符合题意;该反应为 $\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,反应中 NH₄⁺ 的 N 被氧化为 N₂,化合价从 -3 变为 0,体现了 NH₄⁺ 的还原性, B 符合题意;Mg(OH)₂ 固体在 NH₄Cl 溶液中溶解,反应方程式为 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2$,反应中没有化合价的变化,未体现 NH₄⁺ 的还原性, C 不符合题意;反应 (NH₄)₂SO₄ + BaCl₂ = BaSO₄ ↓ + 2NH₄Cl 是复分解反应,不涉及化合价变化,未体现 NH₄⁺ 的还原性, D 不符合题意。
6. B 【命题点】方程式的正误判断
【深度解析】Fe₂O₃ · xH₂O 与盐酸反应生成盐和水,拆分合理, A 正确;H₂S 为弱酸,离子方程式中不能拆开书写, B 错误;乙醇中羟基 H 原子与 Na 发生置换反应生成乙醇钠和氢气, C 正确;NO₂ 与水反应生成硝酸和 NO, D 正确。

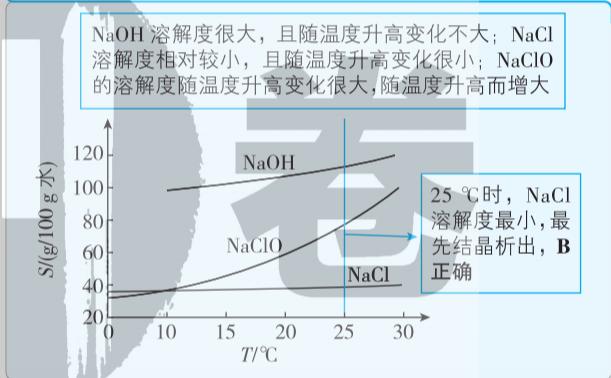
方法总结 离子方程式正误判断的“七看”

- 一看反应事实:反应是否符合化学规律,是否能够实际发生;
- 二看物质形式:易溶的强电解质拆分成离子,其他的不可拆;
- 三看三大守恒:反应要符合得失电子守恒、电荷守恒及原子守恒;

- 四看反应量比:关注反应物的量比关系是否对产物有影响;
- 五看是否遗漏:多种离子参与反应的,要看是否漏掉离子反应;
- 六看符号表示:查符号“↑”“↓”“ \rightleftharpoons ”“ $\xrightarrow{\quad}$ ”“胶体”等是否写对、写全;
- 七看反应顺序:根据氧化性、还原性强弱等判断反应顺序是否合理。

7. D 【命题点】实验基本操作,涉及物质的制备、分离等
【深度解析】SO₂ 为有毒气体,可用 NaOH 溶液吸收,先放置浸 NaOH 溶液的棉团再加热, A 正确;先把导管移出水面,再熄灭酒精灯,可防止因液体倒吸而使试管炸裂, B 正确;打开分液漏斗上方玻璃塞可使分液漏斗内外压强相等,便于下层液体流出, C 正确;蒸馏时冷凝管中水流方向应为下口进、上口出,即②口通入,①口流出, D 错误。
8. D 【命题点】氯气与碱的反应原理、溶解度曲线的应用、结晶方法的选择、物质分离提纯的综合分析

要点图解



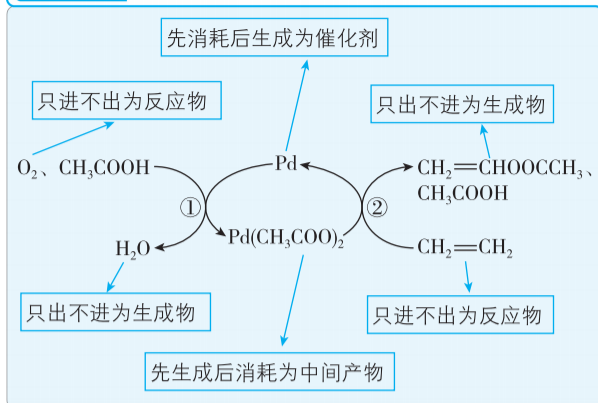
- 【深度解析】氯气与浓 NaOH 溶液在常温下发生歧化反应,生成 NaCl、NaClO 和水, A 正确;反应后的滤液中含 NaClO、NaCl, NaClO 溶解度随温度降低显著减小,故降温时可析出 NaClO 固体, C 正确;通入过量 Cl₂ 后,可认为 NaOH 全部参与反应生成 NaCl 和 NaClO,滤液中几乎不含 NaOH,且 25 °C 时 NaOH 溶解度远大于 NaClO,随温度的降低变化不大,故冷却结晶过程中 NaOH 不会大量析出, D 错误。
9. D 【命题点】根据元素、物质的性质进行推测,涉及 HI 的制备、难溶物的性质、化学反应的热效应、沸点比较
【深度解析】浓硫酸难挥发, HCl 沸点低、易挥发, NaCl 固体与浓硫酸发生反应 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \uparrow$,虽然 HI 在常温下也是气体,但 NaI 与浓硫酸反应时,浓硫酸会将 I⁻ 氧化为 I₂,该反应不能用于制备 HI 气体, A 错误;利用 BaSO₄ 难溶于盐酸的性质,可将 BaSO₄ 用作“钡餐”,但 BaCO₃ 能与盐酸反应生成可溶的 BaCl₂, Ba²⁺ 有毒,故 BaCO₃ 不能用作“钡餐”, B 错误;盐酸和 NaOH 溶液反应是放热反应, C 错误;H₂O 的沸点高于 H₂S 是因为 H₂O 分子间存在氢键, HF 分子间也存在氢键, HCl 分子间不存在氢键,故 HF 的沸点高于 HCl, D 正确。

知识拓展

浓硫酸具有难挥发性,可用于制备 HCl,同时具有强氧化性,故不能用浓硫酸制备 HBr、HI,可用浓磷酸制备 HBr、HI。

10. C 【命题点】反应历程分析,涉及反应方程式、化学键变化、原子利用率、催化剂作用

要点图解



【深度解析】由图可知,①中 O_2 、 CH_3COOH 和 Pd 反应生成 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 H_2O , **A 正确**; ②中 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 与 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 反应生成 $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$ 、 CH_3COOH 和 Pd , 反应过程中涉及反应物 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的 $\text{C}-\text{H}$ σ 键断裂,产物 CH_3COOH 中有新的 $\text{H}-\text{O}$ σ 键形成,产物 $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$ 中有新的 $\text{C}-\text{O}$ σ 键形成, **B 正确**; 由反应物和生成物的分析可知,总反应为 $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{Pd}} 2\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, 产物除了 $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$ 还有 H_2O , 原子利用率不是 100%, **C 错误**; 催化剂 Pd 在反应中转化为 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 后又重新生成,通过参与反应改变反应历程,提高反应速率, **D 正确**。

11. C 【命题点】 NaCl 固体溶解过程能量变化

【深度解析】由示意图可知, $\text{NaCl}(\text{s})$ 溶于水生成 $\text{Na}^+(\text{aq})$ 和 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 过程,反应热 $\Delta H_3 = +4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 NaCl 固体溶解是吸热过程, **A 正确**; 由盖斯定律可知, $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$, 所以 $a + b = 4$, **B 正确**; NaCl 固体溶于水时,第一步是 NaCl 固体断键生成 $\text{Na}^+(\text{g})$ 和 $\text{Cl}^-(\text{g})$,该步骤破坏 NaCl 的离子键,需要吸收能量,因此 $a > 0$,第二步是 $\text{Na}^+(\text{g})$ 、 $\text{Cl}^-(\text{g})$ 分别与水分子结合,形成水合钠离子和水合氯离子,它们之间存在静电作用,这种静电作用的形成类似化学键的形成,会释放能量,因此 $b < 0$, **C 错误**; 溶解过程的能量变化既与 NaCl 固体中微粒间作用力的强弱(即离子键的强度,影响 a 的大小)有关,又与 NaCl 溶液中微粒间作用力的强弱(影响 b 的大小)有关, **D 正确**。

12. D 【命题点】配合物的性质与探究性实验综合

【深度解析】加入浓盐酸时,溶液中 $c(\text{Cl}^-)$ 增大,使 $\text{Fe}^{3+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{FeCl}_4]^-$ 平衡正向移动, **A 正确**; 根据①到②的溶液颜色变化,可知该过程中发生了反应 $[\text{FeCl}_4]^- + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} + 4\text{Cl}^-$,生成 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 并消耗 $[\text{FeCl}_4]^-$, **B 正确**; 根据②到③的溶液颜色变化,可知该过程中发生了反应 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + \text{SCN}^-$,该反应类似于沉淀溶解平衡的移动,说明 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 比 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 更稳定,前者更不易电离出 Fe^{3+} ,所以 $c(\text{Fe}^{3+})$: ② > ③, **C 正确**; 结合上述选项分析可知,电离出 Fe^{3+} 由易到难依次为 $[\text{FeCl}_4]^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 、 $[\text{FeF}_6]^{3-}$,因此溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})$: ① > ② > ③,③溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})$ 极少,加入 KI 、淀粉溶液难以发生反应,而①溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})$ 较多,加入 KI 、淀粉溶液可能发生反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$,使溶液变为蓝色, **D 错误**。

风向速览 配合物性质创新考点

近年高考真题中,关于配合物性质的考查呈现与多考点紧密结合的趋势,例如 2024 年重庆卷第 11 题将 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 的生成与溶液中离子浓度比较相结合,2024 年湖北卷第 18 题涉及钴的不同配合物对 H_2O_2 分解的催化能力探究等。本题将铁配合物的性质与化学平衡相结合,对学生的综合能力提出了新的要求。

13. A 【命题点】有机物的结构与性质

思路分析

可由生成 P 的反应倒推 D 的结构。 D 与 E 发生聚合反应生成 P 的同时还生成 H_2O ,则该反应是缩聚反应(**C 错误**),结合 E 和 P 的结构可知反应过程中 E 中 $-\text{NH}_2$ 脱去 2 个 H 原子, D 脱去 O 原子形成 $\text{C}=\text{N}$ 双键,类似羟醛缩合反应, $-\text{NH}_2$ 先与羰基加成,再消去 H_2O 得到双键,

因此 D 为 。 A 与 B 发生加成反应生成 D ,可知 A 分子中含有碳碳双键,巯基 S 原子和 H 原子分别加到双键的两个 C 原子上,由 D 的结构可知,1 个 B 分子与 2 个 A 分子发生加成反应生成 D (**B 错误**), A 的结构可能为 或 。

【深度解析】 A 的结构可能为 或 ,分子中的

手性碳原子如图中 * 所示, **A 正确**; P 分子中酰胺基易水解,即高分子 P 可降解的原因是 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂, **D 错误**。

14. D 【命题点】电化学原理应用、电压大小分析等

模型解读

以石墨为电极电解 Na_2SO_4 溶液的电极反应式如下:

定位	电极及反应类型	电极反应式
电解池	石墨电极 1(阳极), 氧化反应	$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$
	石墨电极 2(阴极), 还原反应	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$

在电解结束后,石墨电极 1 表面有 O_2 附着,石墨电极 2 表面有 H_2 附着,则在原电池装置中各组电极情况如下:

实验	电极 I	电极 II	电压/V
i	附着 O_2	附着 H_2	a
ii	附着 O_2	新石墨电极	b
iii	新石墨电极	附着 H_2	c
iv	附着 O_2	附着 H_2	d

【深度解析】实验 i 中两电极分别附着 H_2 、 O_2 ,可以构成原电池,总反应为 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, $a > 0$ 说明两极间存在电势差,形成原电池, **A 正确**; 实验 ii 中电极 II 为新石墨电极,和实验 iv 的区别在于无 H_2 附着,缺少 H_2 作为还原剂,所以 $b < d$, **B 正确**; 实验 iii 中 $c > 0$,说明电极 I 上有空气中的 O_2 参与反应,构建了原电池, **C 正确**; 实验 i ~ iv 依次完成,则实验 iv 电极 II 上的 H_2 吸附量小于实验 iii,故电压: $d > c$ 是因为实验 iv 电极 I 上吸附的 O_2 量比实验 iii 中的多, **D 错误**。

15. (10 分)

(1) 3s 3p

(2) NH_3 分子中,中心原子 N 含有一个孤电子对,排斥作用:孤电子对—成键电子对 > 成键电子对—成键电子对,使键角减小

(3) ① N ② $\frac{4M \times 10^{21}}{N_A \cdot a^3}$

(4) ①生成 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 的反应的活化能更低,在室温下更易发生 ②升温、低压(或及时分离出氨气);反应 $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 6\text{NH}_3(\text{g}) + \text{MgCl}_2(\text{s})$ 的正反应为气体分子数增大的吸热反应,故升温、减小压强(或及时分离出氨气)有利于脱除 NH_3 生成 MgCl_2

【命题点】物质结构与性质综合分析,涉及最外层电子轨道表示式、键角、配位原子、晶胞计算、反应的选择性等

【深度解析】(1) Mg 的基态原子最外层电子排布式为 $3s^2$, 轨道表示式为 $\uparrow\downarrow \quad \square \quad \square$ 。

(2) 以 CH_4 为例, CH_4 中碳原子的价层电子对数为 4, 孤电子对数为 0; NH_3 分子中 N 原子的价层电子对数为 4, 孤电子对数为 1, 孤电子对对成键电子对的排斥作用大于成键电子对之间的排斥作用, CH_4 分子中 $H-C-H$ 键角为 $109^\circ 28'$, 故 NH_3 分子中 $H-N-H$ 键角小于 $109^\circ 28'$ 。

(3) ① $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ 的配体为 NH_3 , 其中的 N 原子含有孤电子对, 可与 Mg^{2+} 形成配位键, 则配位原子为 N; ② 该晶胞中 $[Mg(NH_3)_6]^{2+}$ 位于顶点和面心, 离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, Cl^- 位于晶胞内, 离子个数为 8, 晶胞体积为 $a^3 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, 晶体密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{V \times N_A}$, 则该晶体密度 $\rho = \frac{4M \times 10^{21}}{N_A \cdot a^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(4) ① 由图乙可知, 生成 $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ 的反应的活化能更低, 活化能越低反应越易发生, 故室温下 NH_3 和 $MgCl_2$ 反应生成 $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$; ② 由图乙可知, $[Mg(NH_3)_6]Cl_2(s)$ 的能量低于 $6NH_3(g)$ 和 $MgCl_2(s)$ 的总能量, $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ 脱除 NH_3 生成 $MgCl_2$ 的反应为 $[Mg(NH_3)_6]Cl_2(s) \rightleftharpoons 6NH_3(g) + MgCl_2(s)$, 该反应正向为气体分子数增大的吸热反应, 升温、减小压强 (或及时分离出氨气) 均有利于平衡正向移动, 有利于 $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ 脱除 NH_3 生成 $MgCl_2$ 。

16. (12 分)

(1) ① $PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$ ② $\frac{a}{96 \ 500}$ ③ 正四面体形

④ $2Pb + O_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$

(2) ① 可使 $PbSO_4$ 完全转化为 $Pb(OH)_2$ 沉淀, 方便后续转化 ② 酸性条件下, H_2O_2 作还原剂, 将 PbO_2 还原为 Pb^{2+} , 碱性条件下, $K_2S_2O_8$ 作氧化剂, 将 PbO 、 $Pb(OH)_2$ 氧化为 PbO_2

(3) ab

【命题点】工艺流程分析, 涉及电极反应式、空间结构、反应方程式的书写、试剂的作用等

流程分析

原理: 废旧铅酸电池 (PbO 、 PbO_2 、 $PbSO_4$)

产品: Pb 、 PbO_2

预处理: 废旧铅酸电池经预处理获得主要含铅物质 PbO 、 PbO_2 、 $PbSO_4$;

步骤 I: 加入足量 $NaOH$ 溶液, 使 $PbSO_4$ 完全转化为 $Pb(OH)_2$ 沉淀, 方便后续转化; 第 (2) ① 问

步骤 II: 在酸的作用下, $Pb(OH)_2$ 、 PbO 溶解转化为 Pb^{2+} , 在酸性条件下, H_2O_2 将 PbO_2 还原为 Pb^{2+} ; 第 (2) ② 问

步骤 III: 在碱性条件下, $K_2S_2O_8$ 将 PbO 、 $Pb(OH)_2$ 氧化为 PbO_2 ; 第 (2) ② 问

电解: Pb^{2+} 在阴极得电子转化为 Pb 。

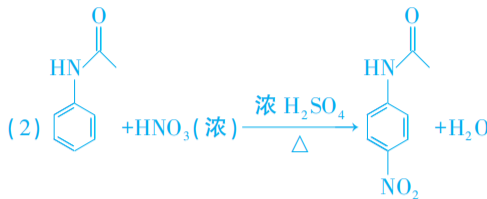
【深度解析】(1) ① 铅酸电池充电时, 阴极发生还原反应, $PbSO_4$ 得电子转化为 Pb , 电极反应式为 $PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$ 。② 根据电池总反应, 放电时每消耗 2 mol H_2SO_4 转移 2 mol 电子, 所以电路中通过 a 库仑的电量时, 转移电子的物质的量为 $\frac{a}{96 \ 500} \text{ mol}$, 则消耗 H_2SO_4 的物质的量为 $\frac{a}{96 \ 500} \text{ mol}$ 。③ SO_4^{2-} 中 S 原子的价层电子对数为 $\frac{6+2}{2} = 4$, S

采取 sp^3 杂化, 无孤电子对, 所以 SO_4^{2-} 空间结构为正四面体形。④ Pb 电极若被氧气氧化, 则在硫酸体系中生成 $PbSO_4$, 化学方程式为 $2Pb + O_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$ 。

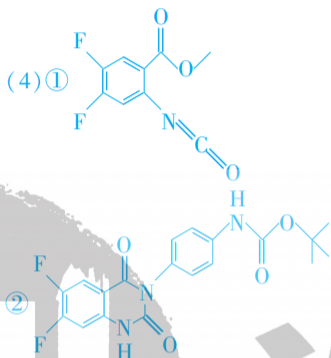
(3) 负极因生成导电性差的大颗粒 $PbSO_4$ 而逐渐失活, 加入石墨、多孔碳等材料可增强电极的导电性, **a 正确**; 多孔材料的比表面积大, 可防止 $PbSO_4$ 的团聚, 有利于生成小颗粒 $PbSO_4$, **b 正确**; 碳材料不能与 PbO_2 在酸性条件下自发进行氧化还原反应, 不可还原 PbO_2 , **c 错误**。

17. (12 分)

(1) 氟原子、羧基



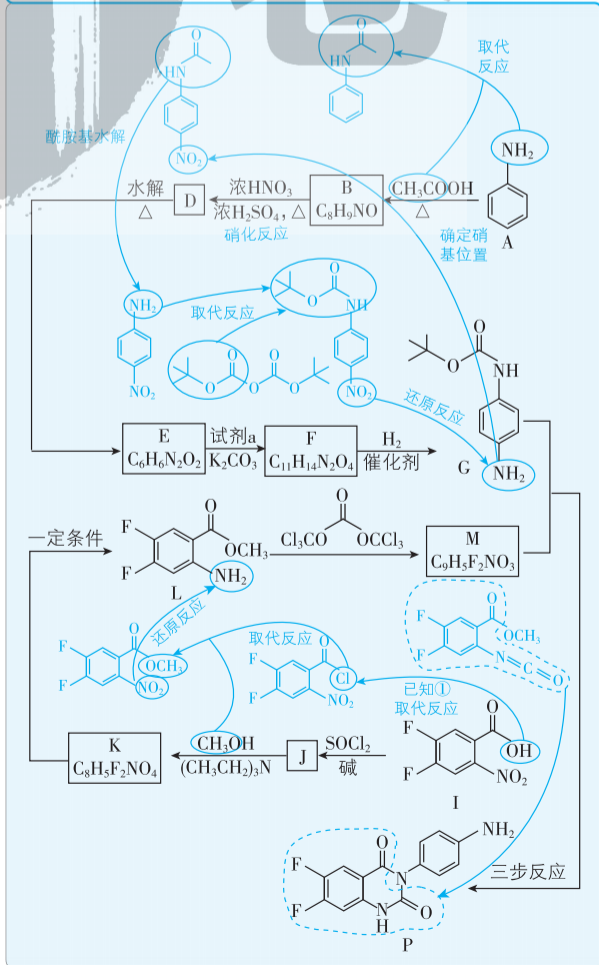
(3) bc



(5) E→F 引入保护基, Y→P 脱除保护基

【命题点】有机合成与推断, 涉及官能团的名称、化学方程式的书写、反应类型、官能团的保护等

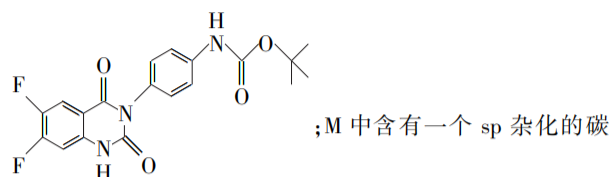
有机速破



【深度解析】(2)根据有机速破可知 B→D 发生硝化反应,结合 G 的结构简式可知—NO₂ 取代酰胺基对位的 H 原子,具体化学方程式见答案。

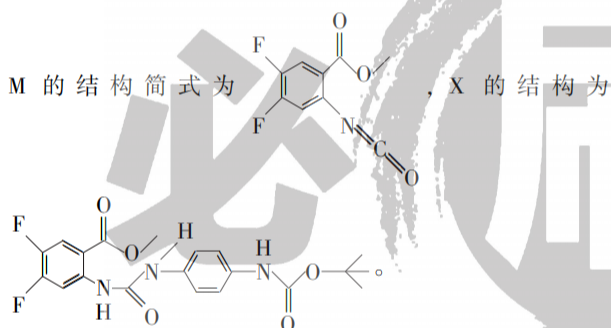
(3)试剂 a 为对称结构,6 个甲基等效,核磁共振氢谱有 1 组峰, a 错误; J 与 CH₃OH 发生取代反应生成 K 和 HCl, (CH₃CH₂)₃N 具有碱性,可中和 HCl,利于反应正向进行, b 正确;由有机速破可知, F→G 与 K→L 均发生了一 NO₂ 被还原为—NH₂ 的反应, c 正确。

(4)Y→P 发生类似已知的反应,酰胺基转化成氨基,由 P 的结构逆推出 Y 的结构简式为



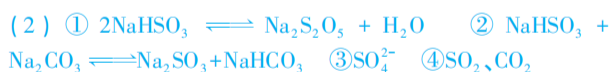
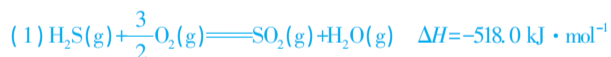
原子,则该碳原子形成 2 个双键或 1 个三键, M 和 G 发生加成反应生成的 X 脱去 CH₃OH 后得到 Y,则 CH₃OH 中 —OCH₃ 来自 M,即 L→M 过程中 未发生变化,

X→Y 过程中形成 结构并失去甲醇,则 M→X 过程中 G 中—NH₂ 和 M 中含 sp 杂化碳原子的结构发生加成反应生成 ,可知 M 中含有 N=C=O 结构,则



(5)根据路线可知 E→F 引入保护基保护氨基, Y→P 脱离保护基重新变为氨基。

18. (13 分)



(3) ① SO_3^{2-} ② $c(\text{SO}_2)$ 增大使反应 $\text{NaHCO}_3 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$ 平衡正移, $c(\text{HSO}_3^-)$ 增大, $c(\text{HSO}_3^-)$ 增大使反应 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaHSO}_3$ 平衡逆移的程度大于 $c(\text{SO}_2)$ 增大使该平衡正移的程度

【命题点】化学反应原理综合,涉及热化学方程式的书写、反应原理分析、 K_a 应用、化学平衡图像分析、平衡移动等

【深度解析】(1)根据盖斯定律,将两个已知的热化学方程式相加,即可得到由 H_2S 制 SO_2 的热化学方程式: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -518.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) ①根据原子守恒, NaHSO_3 转化为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 过程还生成 H_2O , 该反应的化学方程式为 $2\text{NaHSO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ 。②母液中溶质主要是未反应的 NaHSO_3 , 因为 $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) < K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) < K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 所以酸性: $\text{HCO}_3^- < \text{HSO}_3^- < \text{H}_2\text{CO}_3$, 根据强酸制弱酸可知, 过量的 Na_2CO_3 与 NaHSO_3 反应生成 NaHCO_3 , 化学方程式为 $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 。③由在多级串联反应釜中发生的反应可知 Na^+ 、 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 都不是杂质离子, 若少量 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 进入多级

串联反应釜, 则最终转化为 CO_2 并在尾气吸收器中再次转化为 CO_3^{2-} , 可进入配碱槽循环利用, 则 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 也不是杂质离子, 考虑到燃烧炉中得到的气体含有少量 O_2 , 而 +4 价含 S 元素的微粒在水溶液中易被 O_2 氧化为 SO_4^{2-} , 则多次循环后母液中逐渐增多的杂质离子是 SO_4^{2-} 。④由③中分析可知 CO_2 会在尾气吸收器中被吸收, 同时因为 SO_2 持续通入, 会有部分 SO_2 未完全反应, 所以尾气吸收器中吸收的气体还有 SO_2 。

(3) ①初始时 SO_3^{2-} 与 HCO_3^- 的物质的量相同, 通入 SO_2 0~a mol, SO_3^{2-} 的平衡转化率大于 HCO_3^- 的平衡转化率, 所以该过程中与 SO_2 优先反应的离子是 SO_3^{2-} 。② SO_2 分别与 HCO_3^- 和 SO_3^{2-} 发生的反应即为多级串联反应釜中第二步的两个反应, 随着 SO_2 的不断通入, 溶液中 $c(\text{SO}_2)$ 增大, 使两个反应的平衡都正移, 因此 HCO_3^- 平衡转化率上升; 而反应 $\text{NaHCO}_3 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$ 的平衡正移又会使 $c(\text{HSO}_3^-)$ 增大, 进而使反应 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaHSO}_3$ 的平衡逆移, $c(\text{HSO}_3^-)$ 增大使该反应平衡逆移的程度大于 $c(\text{SO}_2)$ 增大使该反应平衡正移的程度, SO_3^{2-} 平衡转化率下降。

19. (11 分)

(2) ①滴入最后半滴标准液, 溶液恰好由蓝色变为无色, 且 30 s 内不变色 $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$

②增大 Mn^{2+} ③ $c(\text{H}^+)$ 较小, 反应速率较慢, 反应进行程度较低, 反应时间相同时, 反应未达到平衡状态, 计算所得

$$Q = \frac{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{Br}_2)}{c^2(\text{Br}^-) \cdot c^4(\text{H}^+)} \text{ 小于 } 25^\circ\text{C} \text{ 的 } K$$

(3) ①40 °C 的 K ②调控 pH 在较低值, 使生成的 $c(\text{Br}_2)$ 不会过大导致挥发, 控制温度不能太低, 可加快反应速率使反应快速达到平衡, 但温度又不能过高, 以避免 Br_2 的挥发

【命题点】探究实验综合, 涉及滴定终点判断、离子方程式书写、实验分析、条件控制等

实验分析

序号	操作或现象	分析
I	溶液变为黄色, 容器液面上方有淡黄色气体	发生反应 $2\text{Br}^- + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 由于部分 Br_2 在水中溶解, 所以溶液为黄色, 由于 Br_2 易挥发, 所以液面上方会有少量的 Br_2 蒸气
II	溶液变为淡黄色, 容器液面上方未观察到黄色气体	比实验 I 中的酸性弱, 所以反应生成的 Br_2 较少, 溶液的颜色较浅, Br_2 几乎全部溶解在水中, 所以未观察到黄色气体
III	取反应后溶液, 加入过量 KI 固体, 再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定	过量 KI 与生成的 Br_2 发生反应 $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$ [第 (2) ①问], 生成的 I_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 发生反应, 关系式为 $\text{Br}_2 \sim \text{I}_2 \sim 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

【深度解析】(2) ①向反应后的溶液中加入过量 KI 固体, KI 与实验 I、II 生成的 Br_2 反应生成 I_2 , 加入淀粉作指示剂后, 溶液变为蓝色, 随着滴定的进行, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消耗 I_2 , I_2 恰好被消耗完时达到滴定终点, 故滴入最后半滴标准液, 溶液恰好由蓝色变为无色, 且 30 s 内不变色, 说明达到滴定终点。②根据反应方程式 $2\text{Br}^- + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 反应消耗 H^+ , 所以反应后溶液的 pH 增大; 实验 I 中, 液面上方的淡黄色气体是挥发的 Br_2 蒸气, Br_2 的浓度由实验 III 测得, 与溶液中 $c(\text{Br}_2)$ 相等, 但 Br_2 挥发导致溶液中

$n_{\text{aq}}(\text{Br}_2) < n_{\text{生成}}(\text{Br}_2)$, 计算时所用的 Mn^{2+} 浓度由 $n_{\text{aq}}(\text{Br}_2)$ 计算得出, 但 Mn^{2+} 在溶液中的实际浓度应根据 $n_{\text{生成}}(\text{Br}_2)$ 计算, 所以计算时所用 Mn^{2+} 的浓度小于其在溶液中的实际浓度, 使计算所得值偏小。③根据提示信息②, 实验Ⅱ中由于酸性较弱, 可控制反应生成的 $c(\text{Br}_2)$ 较小以抑制其挥发, 同时 $c(\text{H}^+)$ 较小, 导致反应速率较慢, 相同时间内, 反应未达到平衡状态, 使得测定的浓度商 Q 小于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时平衡常数 K 。

(3) ①平衡常数仅与温度相关, 所以判断该实验测得的平衡常数是否准确, 应与 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的 K 值比较。

风向速览 实验综合之探究实验突破

探究实验为北京卷实验综合题的主要命题方式, 试题以真实实验过程中的现象与结果为情境展开探究, 真实实验中通常会出现与常规认知有较大区别的实验现象及结果, 而这就是探究点及命题点, 破题关键在于仔细对比不同实验条件下的实验现象及结果, 按照控制变量的思路, 结合所学化学知识及关键提示信息, 逐一排除干扰信息, 进而得出正确结论。此类试题难度较大, 主要考查考生提取信息、对比分析的关键能力。